

# Optische elektronische Eigenschaften leitender Polymere

## D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(dr. rer. nat.)  
im Fach Physik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Humboldt-Universität zu Berlin

von  
Herrn Dipl.-Phys. Youssef Dhaibi  
geboren am 12.06.1969 in Agadir

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:  
Prof. Dr. Dr. h.c. H. Meyer

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:  
Prof. Dr. B. Ronacher

Gutachter:

1. Dr. H. -W. Streitwolf
2. Prof. Dr. R. Keiper
3. Prof. Dr. H. Roskos

eingereicht am: 05. Juni 2000  
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 2000

## **Abstract**

In the framework of the Su-Schrieffer-Heeger model the dynamics of the most simple conjugated polymer trans-polyacetylene is investigated in mean field approximation. Starting with a dimerized Peierls chain in the ground state, a femtosecond laser pulse with a gaussian envelope is applied. For subresonant and high band excitation charged soliton pairs are created and are related to mixed gap states. For different values of the mixing strength a phase diagram can be drawn. The creation of the mixed gap states can be also explained within the continuum approximation with the Takayama-Lin-Liu-Maki model. In order to investigate charge transfer between two Peierls chains, the calculations are extended to a system with two coupled chains. Different ground state configurations occur, depending on the coupling strength and the chain length. In the case of an excitation perpendicular to the chain axis, a strong charge transfer between the chains is observed. Furthermore the Pariser-Parr-Pople model is used to take into account the Coulomb interaction between the  $\pi$  electrons. A model parameter set can be determined by fitting the experimental values. The energy absorbed by the chain and the soliton dynamics are discussed in this model.

## **Keywords:**

trans-polyacetylene, soliton dynamics, self localized excitation, dynamical Peierls effect

## **Zusammenfassung**

In dieser Arbeit wird unter Verwendung des Su-Schrieffer-Heeger-Modells die Dynamik des einfachsten konjugierten Polymers Trans-Polyacetylen in Mean-Field-Approximation untersucht. Dazu wird erstmalig von einer dimerisierten Peierls-Kette im Grundzustand ausgegangen, die durch einen gaußförmigen Laserpuls angeregt wird. Sowohl bei subresonanter Anregung als auch bei Anregungen hoch im Band bilden sich geladene Solitonpaare mit gemischten Gap-Zuständen, für die ein Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Mischungsparameter abgeleitet wird. Diese Zustände werden im Rahmen des Takayama-Lin-Liu-Maki-Modells erfolgreich beschrieben. Um einen Ladungstransfer zwischen benachbarten Ketten zu untersuchen, werden die Rechnungen auf zwei gekoppelte Peierls-Ketten ausgedehnt. In Abhängigkeit von der Kopplungsstärke und der Kettenlänge ergibt sich eine Reihe von Grundzustandskonfigurationen. Bei einer Anregung mit einem transversalen Laserpuls findet ein Ladungstransfer zwischen den beiden Ketten mit einer Frequenz statt, die der doppelten Kopplungsstärke entspricht. Zur Einbeziehung der Coulomb-Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen wird das Pariser-Parr-Pople-Modell verwendet. Durch Anpassung an möglichst viele experimentelle Größen wird ein geeigneter Satz von Modell-Parametern berechnet. Die von der Kette aufgenommene Energie und deren Dynamik werden diskutiert.

### **Schlagwörter:**

Trans-Polyacetylen, Solitondynamik, Selbstlokalisierte Anregung, Dynamischer Peierls-Effekt



# Danksagung

Ich möchte allen Personen meinen Dank aussprechen, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dabei ist an erster Stelle mein Betreuer Dr. H. W. Streitwolf zu nennen, der sich jederzeit zu anregenden und leitenden Diskussionen bereit fand und stets Geduld und Verständnis im Zusammenhang mit den äußeren (privaten) Bedingungen für meine Arbeit zeigte. Er hat diese Arbeit entscheidend geprägt. Für seinen beispiellosen Einsatz bin ich sehr dankbar.

Mein besonderer Dank gilt auch dem Leiter der Arbeitsgruppe, Herrn Prof. Dr. R. Zimmermann, für die Gelegenheit, an der Forschung im Bereich der Theorie dimensionsreduzierter Halbleiter mitzuwirken. Ferner wäre die Anfertigung dieser Arbeit ohne seine Unterstützung bei manchen Behörden nicht möglich gewesen.

Herrn Dr. J. Mertsching, Frau Dr. B. Starke und Herrn Dr. H. Puff danke ich sehr für die anregenden Diskussionen zur Polymerenphysik. Von Dr. E. Runge habe ich inhaltlich und methodisch sowohl bei physikalischen als auch bei Computer-Themen sehr viel gelernt.

Anastassios, Torsten, Axel, Thomas, Jana und allen anderen Kollegen der Arbeitsgruppe danke ich für die nette Atmosphäre und die zahlreichen sozialen Ereignisse.

Last not least möchte ich es nicht versäumen, meiner Familie und meiner Frau für ihre unendliche Geduld, vor allem in der letzten Phase der Promotion, meinen Dank auszusprechen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Endliche Peierls-Ketten im Su-Schrieffer-Heeger Modell</b>	<b>4</b>
2.1	Warum Polyacetylen? . . . . .	4
2.2	Modellbildung . . . . .	6
2.2.1	Der Hamilton-Operator . . . . .	6
2.2.2	Die Grundzustandsenergie im SSH-Modell . . . . .	8
2.2.3	Die elementaren Anregungen . . . . .	11
2.3	Numerische Ergebnisse . . . . .	17
2.3.1	Der Grundzustand endlicher Trans-Polyacetylen-Ketten	17
2.3.2	Die Realzeitdynamik . . . . .	24
2.3.3	Der Fall der subresonanten Anregung . . . . .	31
2.3.4	Die Anregung hoch im Band . . . . .	34
2.3.5	Die gemischten Gap-Zustände: Phasenübergang Polaron Soliton-Antisoliton-Paar . . . . .	37
2.4	Analytische Lösung: Das Kontinuumsmodell . . . . .	43
2.5	Energieaufnahme der Trans-Polyacetylen-Kette . . . . .	50
<b>3</b>	<b>Das System zweier gekoppelter Peierls-Ketten</b>	<b>56</b>
3.1	Modellbildung für die Interketten-Kopplung . . . . .	56
3.2	Unterschiedliche Konfigurationen des Grundzustandes . . . . .	59
3.3	Femtosekunden-Dynamik . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Das Coulomb-Problem in Peierls-Systemen</b>	<b>71</b>
4.1	Das Peierls-Pariser-Parr-Pople-Modell . . . . .	71
4.1.1	Der Modell-Hamiltonian . . . . .	72
4.1.2	Das Coulomb-Potenzial . . . . .	75
4.1.3	Die zeitabhängige Hartree-Fock-Näherung . . . . .	78

4.2	Der Parametersatz im PPP-Modell . . . . .	84
4.3	Numerische Ergebnisse und Diskussion . . . . .	89
4.3.1	Grundzustand und Dynamik . . . . .	89
4.3.2	Die Rolle der Gitterdämpfung . . . . .	93
4.3.3	Der dynamische Peierls-Effekt . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>100</b>
<b>A</b>	<b>Wissenschaftliche Veröffentlichungen</b>	<b>109</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Peierls-Übergang im Orts- und k-Raum. . . . .	5
2.2	Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Auslenkung u: zwei Minima weisen auf einen zweifach entarteten Grundzustand hin. . . . .	10
2.3	Schematische Form eines neutralen Solitons in Trans- Polyacetylen. . . . .	11
2.4	Elektronische Struktur und Ortsdarstellung von verschiedenen Ladungs- und Spinkonfigurationen eines Solitons. . . . .	13
2.5	Ordnungsparameter und Bandstruktur eines Polarons. . . . .	14
2.6	Bandstruktur der beiden Arten von Polaronen. . . . .	15
2.7	Zeitabhängigkeit der beiden höchsten Niveaus vom $\pi$ -Band: (a) Das solitonische Niveau, (b) das Breather-Niveau. Nach [Bishop et al., 1984]. . . . .	17
2.8	Ordnungsparameter, Auslenkungen und Energiespektrum einer neutralen Kette mit 140 Monomeren im Grundzustand. . . . .	21
2.9	Ordnungsparameter, Auslenkungen und Energiespektrum einer Kette mit 140 Monomeren im Grundzustand: Ein zusätzliches Elektron befindet sich auf dem tiefsten Niveau des $\pi^*$ -Bandes. . . . .	22
2.10	Grundzustand einer Kette mit zwei zusätzlichen Elektronen. . . . .	23
2.11	Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters und der Ladungsdichte bei einer Anregung von 1.02 eV. . . . .	32
2.12	Zeitabhängigkeit vom Spektrum, Polarization und der Besetzungszahlen bei einer Anregung von 1.02 eV. . . . .	33
2.13	Ordnungsparameter und Ladungsdichte bei einer Anregung von 2 eV. . . . .	35
2.14	Zeitabhängigkeit von Spektrum, Polarisation und Besetzungszahlen bei einer Anregung von 2 eV. . . . .	36
2.15	Ordnungsparameter einer Peierls-Kette mit 160 Monomeren bei unterschiedlichen Mischungsstärken der Gap-Zustände. . . . .	39

2.16	Gap-Zustand und Gesamtenergie beim Phasenübergang: Polaron, getrenntes Soliton-Antisoliton-Paar. . . . .	40
2.17	Die Zeitdynamik einer Peierls-Kette mit 200 Monomeren nach Änderung der Mischungsstärke der Gap-Zustände. . . . .	42
2.18	Besetzungszahlen, instantanes Energiespektrum und die makroskopische Polarisierung bei der Dynamik gemischter Gap-Zustände. . . . .	43
2.19	Die transformierte Bandstruktur eines Peierls-Systems im TLM-Kontinuumsmodell. . . . .	45
2.20	Energie eines Solitonpaares in Abhängigkeit von der Gap-Energie für verschiedene Besetzungsdifferenzen der Gap-Zustände im Kontinuumsmodell. Nach [Streitwolf, 1998]. . . . .	47
2.21	Numerische Absorption spektral dargestellt für eine Trans-Polyacetylen-Kette mit 40 Monomeren. . . . .	52
2.22	Die aufgenommene Energie einer Trans-Polyacetylen-Kette mit 140 Monomeren. . . . .	54
3.1	Die zwei möglichen Konfigurationen eines Systems mit zwei Peierls-Ketten, schematisch dargestellt. . . . .	57
3.2	Die unterschiedlichen Grundzustandskonfigurationen von zwei gekoppelten Peierls-Ketten mit 40 Monomeren. Auf der X-Achse ist der Ort und auf der Y-Achse der Ordnungsparameter bzw. die Auslenkungen der Atome der jeweiligen Kette dargestellt. . . . .	61
3.3	Die Gesamtenergie eines Systems mit zwei identischen gekoppelten Peierls-Ketten in Abhängigkeit der Monomerenanzahl bei einer Kopplungsstärke von 0.1 eV. . . . .	62
3.4	Die unterschiedlichen Phasen eines Zweiketten-Systems bei einer Kopplungsstärke von 0.9 eV. . . . .	63
3.5	Das Phasendiagramm von zwei gekoppelten Peierls-Ketten. Für realistische Kopplungsstärken und Kettenlängen dominiert die dimerisierte Phase. . . . .	64
3.6	Die Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters zweier gekoppelter Ketten mit 60 Monomeren. Bei einer Kopplungsstärke von 0.1 eV liegt im Grundzustand als Startkonfiguration die dimerisierte Phase vor. . . . .	66

3.7	Bei einer Kopplungsstärke von 0.4 eV hat das Zweiketten-System die mismatched-Phase als Grundzustand. Die Solitonpaare hüpfen von einer Kette zur anderen, ohne dass sie einen Ladungstransfer zwischen den beiden Ketten bewirken. .	67
3.8	Ladungsdichte von zwei stark gekoppelten Peierls-Ketten. Bei der Kopplungsstärke von 0.4 eV zeigen beide Ketten trotz der mismatched-Konfiguration keine Intraketten-Ladungsumverteilung. Erst nach optischer Anregung entstehen geladene Solitonpaare.	68
3.9	Die Zeitabhängigkeit der Gesamtladungen der beiden Peierls-Ketten im Falle einer senkrechten Anregung. Fast ein ganzes Elektron schwingt zwischen den beiden Ketten mit einer Frequenz, die der doppelten Wechselwirkungsenergie entspricht. .	69
4.1	Das Phasendiagramm in der U-V-Fläche für die Bandbreite $W = 12eV$ , Peierls-Lücke $E_{gap} = 1.8eV$ , $\alpha = 5.3eV/\text{\AA}$ , $\beta/V = 0.58/\text{\AA}$ und $K = 47.3eV/\text{\AA}^2$ . Nach [Mertsching, 1999]. . . . .	86
4.2	Das Phasendiagramm in der $\epsilon_\infty$ - $\zeta$ -Ebene. Die Peierls-Lücke beträgt 1.8 eV, $u_0=0.026 \text{\AA}$ und die optische Phononfrequenz 0.181 eV . . . . .	88
4.3	Absorption einer Kette mit 60 Monomeren im Peierls-PPP-Modell. Die senkrechten Linien bezeichnen die direkten elektronischen Übergangsenergien. . . . .	90
4.4	Der Ordnungsparameter und die Ladungsdichte einer Peierls-Kette mit 60 Monomeren im Peierls-PPP-Modell bei einer Anregungsenergie von 1.46 eV. Eine direkte Erzeugung von einem Solitonpaar findet statt. Durch die starken Breather wird es aber nach etwa 150fs zerstört. . . . .	92
4.5	Das Spektrum und seine Besetzung im Falle einer Peierls-Kette mit 60 Monomeren mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung. . . . .	93
4.6	Ordnungsparameter einer PA-Kette im Rahmen des Peierls-PPP-Modells, ohne und mit Berücksichtigung einer Gitterdämpfung. $\gamma=0.05 \text{ s}^{-1}$ . . . . .	94
4.7	Zeitabhängigkeit des Energie-Spektrums einer Kette mit 140 Monomeren im Peierls-PPP-Modell. Das obere Bild entspricht dem Fall ohne Gitterdämpfung, das untere bei $\gamma= 0.05 \text{ s}^{-1}$ . .	95

4.8	Der Ordnungsparameter einer Peierls-Kette mit 140 Monomeren bei einer Anregungsfrequenz von 2.37 eV. Erst ab 400 fs entsteht ein Solitonpaar und bleibt aufgrund der Gitterdämpfung bis 1000 fs stabil. . . . .	97
4.9	Das Spektrum und die Besetzung der zehn höchsten Niveaus des $\pi$ -Bandes einer Kette mit 140 Monomeren im Peierls-PPP-Modell. Bei einer Anregungsfrequenz von 2.37 eV wird das sechste Niveau angeregt. Durch den dynamischen Peierls-Effekt wird die Anregungsenergie auf das solitonische Niveau übertragen. . . . .	98

# Kapitel 1

## Einleitung

Innerhalb der Festkörperphysik hat sich das Gebiet der quasi-eindimensionalen Systeme in den letzten zwanzig Jahren fest etabliert. Insbesondere nehmen dabei leitende Polymere wegen ihrer besonderen Eigenschaften eine führende Stellung ein. Das Interesse an experimentellen und theoretischen Untersuchungen an diesen organischen Halbleitern wuchs ständig [Heeger, 1981] [Heeger et al., 1988] [Lu, 1988]. Dank der technischen Möglichkeit, Polymerketten maßgeschneidert herzustellen, entwickelten sich organische Halbleiter zu großen Konkurrenten der anorganischen Halbleiter, wie etwa Silizium oder Germanium. Bei Herstellung und Design neuer Bauelemente bieten sie neben dem Kostenfaktor neue revolutionäre Eigenschaften [Dressel et al., 1994].

Leitende Polymere sind quasi-eindimensionale Makromoleküle, die vorwiegend aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen. Diese Ketten entstehen durch die Bindung einzelner Einheiten, die als Monomere bezeichnet werden. Unter den organischen Polymeren mit Halbleiter-Eigenschaften nimmt Trans-Polyacetylen aufgrund seiner einfachen Struktur eine besondere Rolle ein. Experimentelle Untersuchungen zur Absorption und Photoleitfähigkeit an hoch-orientiertem Trans-Polyacetylen zeigten anisotrope Eigenschaften [Shirakawa and Ikeda, 1979] [Townsend and Friend, 1987] [Bleier et al., 1988] [Leising, 1989a] [Shuai and Brédas, 1991]. Dies rechtfertigt eine eindimensionale Modellierung zur theoretischen Beschreibung der optischen und elektronischen Eigenschaften dieses Polymers.

Zur theoretischen Beschreibung von Trans-Polyacetylen hat sich das nach den drei Autoren Su, Schrieffer und Heeger benannte eindimensionale SSH-Modell [Su et al., 1980] durchgesetzt. Dieses Modell basiert auf einer quantenmechanischen Beschreibung des elektronischen Systems in einem tight-



binding-Modell unter Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Kopplung. Besonders großes Interesse genießen die selbstlokalisierten Anregungen, sogenannte Solitonen [Pople and Walmsley, 1962], durch die man die optischen und elektronischen Eigenschaften von Trans-Polyacetylen zu erklären versucht [Heeger, 1981] [Flood and Heeger, 1983]. Auch Polaronen, Bipolaronen und die sogenannten Breather sind selbstlokalisierte Anregungen, die im Rahmen des SSH-Modells auftreten können. Im Bereich der Fermi-Energie dominiert der sogenannte Peierls-Effekt [Peierls, 1955] die optischen Eigenschaften von Trans-Polyacetylen. Die Elektron-Phonon-Kopplung verursacht hierbei eine Energielücke um die Fermi-Energie, die Peierls-Lücke.

Die selbstlokalisierten Anregungen kann man auch in einem Kontinuumsmodell [Takayama et al., 1980] analytisch beschreiben. Das elektronische Spektrum erfährt bei ihrer Entstehung eine starke Verzerrung, die auf die Elektron-Phonon-Kopplung zurückzuführen ist. So wurden nicht-lineare Effekte wie die photoinduzierte Absorption oder die Photoleitfähigkeit erklärt [Etemad et al., 1981] [Orenstein and Baker, 1982] [Hagler and Heeger, 1994].

Ausgangspunkt meiner Arbeit ist die Fragestellung, inwiefern sich die selbstlokalisierten Anregungen auf Trans-Polyacetylen-Ketten optisch generieren lassen. In früheren Arbeiten [Su and Schrieffer, 1980] [Bishop et al., 1984] wurde die Franck-Condon-Näherung bei der optischen Erzeugung von Solitonen im Rahmen des SSH-Modells verwendet. Dort wurde zunächst “manuell” ein Elektron-Loch-Paar erzeugt und anschließend die gekoppelte Dynamik des elektronischen Systems und des Gitters in einer adiabatischen Dynamik bestimmt. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist zu überprüfen, inwieweit die adiabatische Dynamik und die Startkonfiguration mit dem Elektron-Loch-Paar zwingend notwendig sind, um selbstlokalisierte Anregungen in Trans-Polyacetylen generieren zu können.

Nach allgemeinen einführenden Bemerkungen zu Trans-Polyacetylen und zum SSH-Modell werden im zweiten Kapitel der Grundzustand und die Dynamik endlicher Trans-Polyacetylen-Ketten numerisch bestimmt. Hierbei wird auf die adiabatische Dynamik verzichtet. Ausgehend von einem “Elektron-Loch-freien” Startzustand wird die Peierls-Kette durch einen ultra-kurzen Laser-Impuls aus dem Gleichgewicht gebracht. Dabei findet die Ankopplung des äußeren elektromagnetischen Feldes an die Peierls-Kette in Dipol-Näherung statt. Die Dynamik des Gitters wird in klassischer Näherung (Lösung der Newtonschen Gleichungen) durchgeführt. Die Dynamik des elektronischen Systems basiert dagegen auf der Lösung der quantenmechani-

schen Schrödinger-Gleichung in einer mean-field-Approximation. Hier treten Solitonpaare auf, die mit einer oszillierenden Polarisierung verbunden sind. Dabei wird die besonders wichtige Rolle der Gap-Zustände herausgearbeitet sowie auf die Einwirkung ihrer Mischung auf die Entstehung der Solitonpaare eingegangen. Als nächstes untersuchen wir, für welche Anregungsfrequenzen resonante Effekte auftreten und selbstlokalisierte Anregungen entstehen. Der von Mele [Mele, 1982a] [Mele, 1982b] eingeführte “Dynamische Peierls-Effekt” wird bei Anregungen hoch im Band diskutiert.

Im dritten Kapitel erweitern wir das SSH-Modell, um Intraketten-Effekte beschreiben zu können. Hierbei soll, wie es auch in früheren Arbeiten der Fall war [Baeriswyl and Maki, 1988] [Blackman and Sabra, 1993], nur die tight-binding-Wechselwirkung zwischen den Ketten berücksichtigt werden. An einem System mit zwei identischen Peierls-Ketten werden für realistische Kettenlängen und Kopplungsstärken die Grundzustandskonfiguration und die Dynamik selbstlokalisierter Anregungen untersucht.

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den  $P_z$ -Elektronen wird im letzten Kapitel diskutiert. Dabei ist zu überprüfen, inwieweit die Coulomb- Wechselwirkung die Dimerisierung und die Erzeugung bzw. Dynamik der Solitonen und Polaronen in Trans-Polyacetylen-Ketten beeinflusst. Eine besondere Herausforderung stellt die Wahl der Parameter für das sogenannte Peierls-Pariser-Parr-Pople-(Peierls-PPP)-Modell dar. Neben der Onsite-Wechselwirkung werden sowohl die langreichweitige Wechselwirkung als auch die geometrische Struktur der Polymer-Kette berücksichtigt.

# Kapitel 2

## Endliche Peierls-Ketten im Su-Schrieffer-Heeger Modell

### 2.1 Warum Polyacetylen?

Zur theoretischen Untersuchung von konjugierten Polymeren hat sich in den letzten zwanzig Jahren Polyacetylen als geeignet erwiesen. Seine einfache Struktur und die hohe Symmetrie erlauben auch mikroskopische Modelle für dieses Material zu verwenden. Wie fast alle konjugierten Polymere besteht Polyacetylen vorwiegend aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Die Verbindung C-H, die auch als Monomer bezeichnet wird, bildet eine Art Einheitszelle des Polymers. Polyacetylen besitzt in der Natur mehrere Isomere. Die thermodynamisch stabilste Form von Polyacetylen ist das Trans-Isomer. Trans-Polyacetylen ist eine Sequenz von mehreren (i.a. 60 bis 140) Monomeren, die eine fast eindimensionale Kette bilden. Drei von den vier Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms bilden je eine  $\sigma$ -Bindung. Zwei davon bilden das Gerüst des Polymers, indem sie zwei benachbarte Kohlenstoffatome binden, während das dritte Elektron an das Wasserstoffatom gebunden ist. Das vierte Elektron, dessen Orbital eine  $2P_z$ -Symmetrie besitzt und damit senkrecht zu der fast eindimensionalen Kette steht, bildet eine  $\pi$ -Bindung. Die  $\sigma$ -Elektronen bilden einen Winkel von 120 Grad. Energetisch gesehen entspricht dies der Existenz von zwei elektronischen Bändern: dem  $\sigma$ - und dem  $\pi$ -Band. Auf einer Energieskala befindet sich das  $\sigma$ -Band sehr viel tiefer als das  $\pi$ -Band. Es ist daher einsichtig, dass vor allem die  $P_z$ -Elektronen für die elektronischen bzw. die optischen Eigenschaften von Polyacetylen ver-

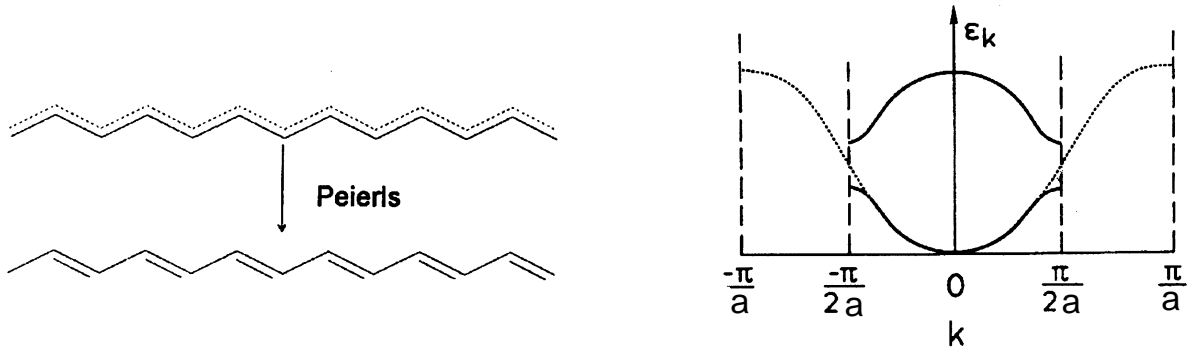


Abbildung 2.1: Peierls-Übergang im Orts- und k-Raum.

antwortlich sind.

Wären alle Bindungslängen von Trans-Polyacetylen gleich, so wäre es ein quasi eindimensionales Metall mit halbgefülltem  $\pi$ -Band. Solche Systeme zeigen eine Instabilität in ihrer Struktur und es findet ein sogenannter Peierls-Übergang statt [Peierls, 1955]. Abbildung 2.1 zeigt den Peierls-Übergang sowohl im Orts- als auch im reziproken Raum. Im Ortsraum bilden sich alternierend Einfach- und Doppelbindungen. Dadurch wird eine Energieabsenkung des Systems erreicht. Dieser Effekt wird als Dimerisierung bezeichnet. Im Spektrum entsteht eine energetische Lücke an der Fermi-Energie, die Peierls-Lücke. Trans-Polyacetylen wird dadurch ein Halbleiter, der sich allerdings von den üblichen Halbleitern, wie Silizium oder Germanium, durch seine  $\pi$ -artigen Orbitale unterscheidet.

In der Natur ist Trans-Polyacetylen als willkürlich orientierte Faser mit einem typischen Durchmesser von etwa 200 Å zu finden [Shirakawa and Ikeda, 1979]. Die experimentelle Herstellung von Trans-Polyacetylen-Proben erfolgt allerdings in Lösungen. Inzwischen erlaubt es die Technik, hoch-orientiertes Trans-Polyacetylen in Lösungen herzustellen, so dass die Zwischenkettenkopplung vernachlässigbar ist. An diesen Proben gelang auch erstmalig die experimentelle Bestätigung der Dimerisierung von Trans-Polyacetylen mit Hilfe von NMR-Versuchen [Yannoni and Clarke, 1983]. Bei dem Experiment wurde ein dipolares “Splitting” gemessen, was auf zwei unterschiedliche Bindungslängen hinweist.

Es gibt zwei Klassen von konjugierten Polymeren, die sich durch ihre Struktur und ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Die Entartung des Grundzustandes ist der wesentliche Faktor dieser Unterteilung. Trans-

Polyacetylen gehört zu den Polymeren, dessen Grundzustand zweifach entartet ist. Sein Grundzustand hat zwei Konfigurationen gleicher Energie, wie es in einem späteren Kapitel näher erläutert wird. Zu den Polymeren mit nicht entartetem Grundzustand gehört z.B. Polythiophen oder das andere Isomer von Polyacetylen: cis-Polyacetylen. Als wichtigste Folgerung der Entartung des Grundzustandes ist die Art der elementaren Anregungen im System zu nennen. In Systemen mit entartetem Grundzustand entstehen sogenannte Solitonen oder auch Polaronen als elementare Anregung, während man bei den Polymeren mit nicht entartetem Grundzustand auf gebundene Solitonpaare, die sogenannten Bipolaronen, stößt. Ein schwaches Aufheben der Entartung bei Trans-Polyacetylen hat ein lineares Confinement von Solitonpaaren zu doppelt geladenen Bipolaronen zur Folge [Brazovskii and Kirova, 1981a] [Heeger, 1981] [Lauchlan et al., 1981]. Auf die Natur dieser Anregungen wird in einem späteren Kapitel eingegangen.

## 2.2 Modellbildung

### 2.2.1 Der Hamilton-Operator

Ein interessanter Aspekt konjugierter Polymere ist die Anisotropie ihrer optischen bzw. elektrischen Eigenschaften. Dieses Phänomen folgt unmittelbar aus der Delokalisierung der  $P_z$ -Elektronen über die ganze Kette sowie aus der sehr schwachen Zwischenkettenkopplung. Eine solche Anisotropie kann nur mit Hilfe gezielter Methoden erreicht werden. So ist nach dem sogenannten Durham-Verfahren hergestelltes Polyacetylen hoch orientiert [Edwards and Feast, 1980]. Zur Synthese benutzt man ein lösliches Prepolymer, das in Polyacetylen konvertiert wird. Die hohe Anisotropie wird erreicht, indem man das konvertierte Polyacetylen mechanisch dehnt. Hoch dotiertes Polyacetylen weist auf metallische Eigenschaften hin. Leising führte Reflektivitäts- bzw. Absorptionsmessungen an hoch dotiertem Durham-Polyacetylen durch und fand im Falle von polarisiertem Licht entlang der Orientierung eine für Metalle spezifische Plasma-Kante, während bei Licht senkrecht zur Kettenorientierung Isolatoreigenschaften gefunden wurden [Leising, 1989a] [Leising, 1989b]. Eine Orientierung von konjugierten Polymeren, insbesondere Trans-Polyacetylen, ist technisch sehr gut durchführbar, und damit ist eine eindimensionale Modellierung bei den theoretischen Untersuchungen dieser Materialien gerechtfertigt.

Während der letzten zwanzig Jahre hat sich in der Literatur ein Modell zur theoretischen Untersuchung von konjugierten Polymeren erfolgreich durchgesetzt. Im Jahr 1979 haben Su, Schrieffer und Heeger ein nach ihnen genanntes mikroskopisches Modell eingeführt [Su et al., 1979] [Su et al., 1980]. Das Su-Schrieffer-Heeger (SSH)-Modell basiert auf der Behandlung der  $P_z$ -Elektronen in einem tight-binding-Potenzial. Hierbei wird das Gitter diskret und klassisch beschrieben, während die  $P_z$ -Elektronen quantenmechanisch behandelt werden. Die Dimerisierung wird dabei durch die Auslenkung des  $n$ -ten Kohlenstoffatoms von seiner Lage im nicht dimerisierten Fall beschrieben. Diese Auslenkung wird mit  $u_n$  bezeichnet und ist bei einer idealen dimerisierten Kette im Grundzustand eine alternierende Funktion vom Ortsindex  $n$ . Bei der Beschreibung des Gitters werden die  $\sigma$ -Elektronen in adiabatischer Approximation behandelt. Diese bilden ein harmonisches Potenzial mit dem Abstand  $a$  und der Federkonstante  $K$ , in dem sich die  $P_z$ -Elektronen bewegen. Der Hamilton-Operator des Gitters lässt sich dann wie folgt schreiben:

$$H_{ph} = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (2.1)$$

$P_n$  ist der zu  $u_n$  kanonisch konjugierte Impuls vom  $n$ -ten Monomer und  $M$  ist die Monomer-Masse. Die  $P_z$ -Elektronen werden in der sogenannten Hückel-Approximation beschrieben. Die tight-binding-Methode und eine Elektron-Phonon-Kopplung wird in erster Ordnung benutzt. Der  $P_z$ -Hamiltonian ist dann:

$$H_e + H_{e-ph} = \sum_{n,s} (-t_0 + \alpha(u_{n+1} - u_n))(C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}) \quad (2.2)$$

wobei  $t_0$  das Hopping-Integral ist, das bei fehlender Elektron-Phonon-Kopplung reine Cosinusbänder ergibt ( $E_k = 2t_0 \cos(ka)$ ).  $\alpha$  beschreibt die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die nur in erster Ordnung der Gitterauslenkungen  $u_n$  berücksichtigt wird.  $C_{n,s}^\dagger$  und  $C_{n,s}$  sind Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren eines  $P_z$ -Elektrons am Platz  $n$  mit dem Spin  $s$ . Der Hamiltonian des Gesamtsystems lässt sich dann additiv aus den beiden Anteilen zusammensetzen:

$$H^{SSH} = H_e + H_{e-ph} + H_{ph} \quad (2.3)$$

Es handelt sich also um ein Einteilchen-Modell, das jede Korrelation oder Vielteilchen-Effekte vernachlässigt. Der Su-Schrieffer-Heeger-Hamiltonian

stellt das Basismodell jeglicher mikroskopischer Beschreibung konjugierter Polymere dar. Wie in kommenden Kapiteln erläutert wird, weist dieses Modell einige Mängel auf. Eine quantitative Untersuchung lässt sich kaum durchführen, was einen direkten Vergleich mit dem Experiment nur in seltenen Fällen möglich macht. Jedoch zur Beschreibung des Kurzzeitverhaltens von elementaren Anregungen in Trans-Polyacetylen-Ketten ist das Modell gut geeignet. Sowohl die Erzeugung als auch die Dynamik solcher selbstlokalisierten Anregungen können im Rahmen dieses Modells behandelt werden.

### 2.2.2 Die Grundzustandsenergie im SSH-Modell

Infolge des Peierls-Übergangs weist der Grundzustand des eindimensionalen Metalls eine spontane Verzerrung des Gitters auf. Dies führt zu einem nicht verschwindenden Mittelwert der Gitterauslenkungen ( $\langle u_n \rangle \neq 0$ ). Man betrachtet daher die Grundzustandsenergie einer unendlich langen Peierls-Kette in Abhängigkeit von dem Mittelwert der Auslenkung, den man wie folgt wählen kann:

$$\langle u_n \rangle = (-1)^n u \quad (2.4)$$

Die Gesamtenergie des Systems besteht aus einem rein elektronischen und einem zweiten Anteil, der das Gitter in adiabatischer Näherung mit einer (im Limes) unendlichen Masse beschreibt. Für die mittlere Auslenkung bleibt der Gitter-Hamiltonian  $H_{e-ph}$  invariant unter jeder räumlichen Translation mit dem Betrag  $2ma$ ,  $m = \pm 1, \pm 2, \dots$ . Im reziproken Raum lässt sich dann der Gesamt-Hamiltonian in der ersten Brillouin-Zone diagonalisieren. Ausgangspunkt ist der Hamiltonian für eine Kette mit  $N$  Monomeren:

$$H(u) = - \sum_{n,s} [t_0 + (-1)^n 2\alpha u] (C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}) + 2NKu^2 \quad (2.5)$$

Für  $\alpha = 0$ , d.h. keine Elektron-Phonon-Kopplung, benutzt man die üblichen Bloch-Operatoren  $C_{k,s}$ , um den Hamiltonian auf Diagonalform zu transformieren:

$$C_{k,s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n,s} \exp(-ikna) C_{n,s} \quad (2.6)$$

$k$  durchläuft die erste Brillouin-Zone der Kette ohne Dimerisierung  $-\pi/a < k < \pi/a$ . Schaltet man nun die Elektron-Phonon-Kopplung ( $\alpha \neq 0$ ) ein,

so ist es von Vorteil, die Brillouin-Zone auf die Hälfte zu reduzieren. Man bekommt dann  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Band-Operatoren:

$$C_{k,s-} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n,s} \exp(-ikna) C_{n,s} \quad (2.7)$$

$$C_{k,s+} = -i \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n,s} \exp(-ikna) (-1)^n C_{n,s} \quad (2.8)$$

$$-\pi/2a < k < \pi/2a$$

Der Hamiltonian lässt sich dann mit Hilfe dieser Operatoren schreiben:

$$H(u) = \sum_k [\epsilon_k (C_{k,s+}^\dagger C_{k,s+} - C_{k,s-}^\dagger C_{k,s-}) + \Delta_k (C_{k,s+}^\dagger C_{k,s-} + C_{k,s-}^\dagger C_{k,s+})] + 2NKu^2 \quad (2.9)$$

$\Delta_k = 4\alpha \sin(ka)$  ist der Gap-Parameter und  $\epsilon_k = 2t_0 \cos(ka)$  sind die Energien des reinen tight-binding-Systems. Eine unitäre Transformation, ähnlich zur BCS-Theorie der Supraleitung:

$$a_{ks-} = \alpha_k C_{ks-} - \beta_k C_{ks+} \quad (2.10)$$

$$a_{ks+} = \beta_k C_{ks-} + \alpha_k C_{ks+} \quad (2.11)$$

bringt den Hamiltonian in die gewünschte Diagonalform:

$$H = \sum_k E_k (n_{ks+} - n_{ks-}) + 2NKu^2 \quad (2.12)$$

Hierbei gilt  $|\alpha_k|^2 + |\beta_k|^2 = 1$ . Die Energien der Quasiteilchen lassen sich wie folgt bestimmen:

$$E_k = (\epsilon_k^2 + \Delta_k^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

$n_{ks+}$  bzw.  $n_{ks-}$  sind die Besetzungszahlen des Niveaus  $k$  mit dem Spin  $s$  im  $\pi^*$ - bzw.  $\pi$ -Band. Für eine neutrale Kette im Grundzustand ist das  $\pi$ -Band besetzt und das  $\pi^*$ -Band leer:  $n_{ks+} = 0$  und  $n_{ks-} = 1$ . In diesem Fall erhält man für die Energie pro Monomer den Ausdruck:

$$E_0(u)/N = -\frac{4t_0}{\pi} E(1 - Z^2) + \frac{4t_0^2 Z^2}{2\alpha^2} \quad (2.14)$$



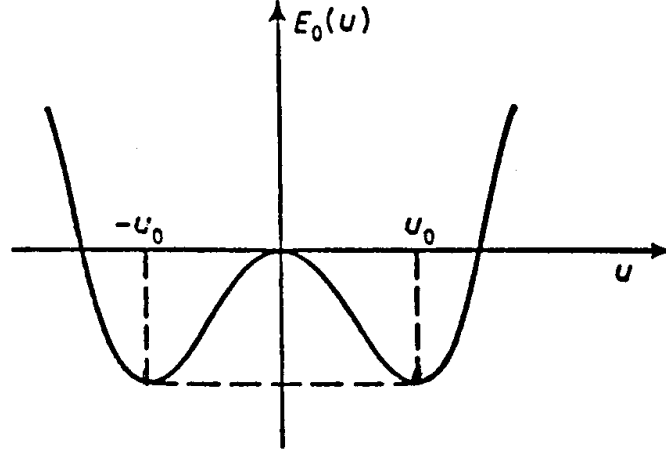


Abbildung 2.2: Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Auslenkung  $u$ : zwei Minima weisen auf einen zweifach entarteten Grundzustand hin.

$Z = 2\alpha u/t_0$  und  $E(1 - Z^2)$  ist das vollständige elliptische Integral zweiter Ordnung. Man kann für kleine  $Z$  eine Entwicklung des Integrals durchführen. Dies ergibt dann für die gewünschte Energie:

$$E_0(u)/N = -4t_0/\pi - \frac{2t_0}{\pi}[\ln(4/Z) - \frac{1}{2}]Z^2 + \frac{Kt_0^2 Z^2}{2\alpha^2} + \dots \quad (2.15)$$

Im Limes  $|Z| \rightarrow 0$  (keine Elektron-Phonon-Kopplung) dominiert der logarithmische Term und man erhält für  $u = 0$  ein Maximum der Energie als Ausdruck der Peierls-Instabilität des nicht dimerisierten Systems. Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf der Energie in Abhängigkeit von der mittleren Auslenkung. Zwei Minima weisen auf die spontane Symmetriebrechung bei zweifach entartetem Grundzustand der Kette hin. Verwendet man die in [Su et al., 1980] gegebenen Werte der SSH-Parameter,  $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$ ,  $K = 21 \text{ eV/\AA}^2$  und  $t_0 = 2.5 \text{ eV}$ , so bekommt man für die Gleichgewichtsauslenkung einen Wert von  $u_0 = 0.04 \text{ \AA}$ . Die Bandlücke beträgt bei diesem Parametersatz  $1.4 \text{ eV}$ . Strukturuntersuchungen von Fincher [Fincher et al., 1982] und NMR-Experimente von Yannoni und Mitarbeitern [Yannoni and Clarke, 1983] ergaben für die Grundzustandsauslenkung einen Wert von  $u_0 = 0.035 \text{ \AA}$ . Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der im Rahmen des SSH-Modells abgeschätzten Gleichgewichtsauslenkung von  $0.04 \text{ \AA}$ . Neben dem Peierls-Gap ist eine zweite experimentelle Größe von Wichtigkeit, die optische Phononfrequenz  $\omega_p = 2\sqrt{K/M}$ . Der SSH-Wert von  $0.249 \text{ fs}^{-1}$

stimmt mit dem im Experiment bestimmten überein. Aus diesem Grund wird dann der SSH-Parametersatz für jede auf dem reinen SSH-Modell basierende Untersuchung in dieser Arbeit Verwendung finden. Werden zusätzliche Effekte, etwa die Coulomb-Wechselwirkung, mit berücksichtigt, so ist eine Renormierung der SSH-Parameter notwendig, zumal zusätzliche Parameter dann eine wichtigere Rolle spielen werden.

### 2.2.3 Die elementaren Anregungen

Der entartete Grundzustand von Trans-Polyacetylen hat zwei unterschiedliche Konfigurationen im Ortsraum mit den zwei Minima  $\pm u_0$ . Bei endlichen Ketten unterscheiden sich die beiden Konfigurationen durch die jeweiligen Orte der Einfach- bzw. Doppelbindungen. Bringt man nun die beiden Grundzustandskonfigurationen A und B zusammen, so entsteht, wie es in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt ist, eine Defektstelle, die die beiden energetisch gleichen Zustände trennt. Diese Defektstelle ist in der Literatur als Pople-Walmsley Defekt bekannt [Pople and Walmsley, 1962]. Die Dynamik solcher nichtlinearen Anregungen zeigt eine zeitlich konstante Form. Sie bekamen aus diesem Grund den Namen Solitonen. Es gibt sowohl neutrale als auch geladene Solitonen. Um ihre Form zu beschreiben, ist es hilfreich den Ordnungsparameter  $\phi_n = (-1)^n u_n$  einzuführen. Er hat den Wert  $u_0$  im Zustand A bzw.  $-u_0$  im Zustand B. Die schematische Darstellung des Solitons

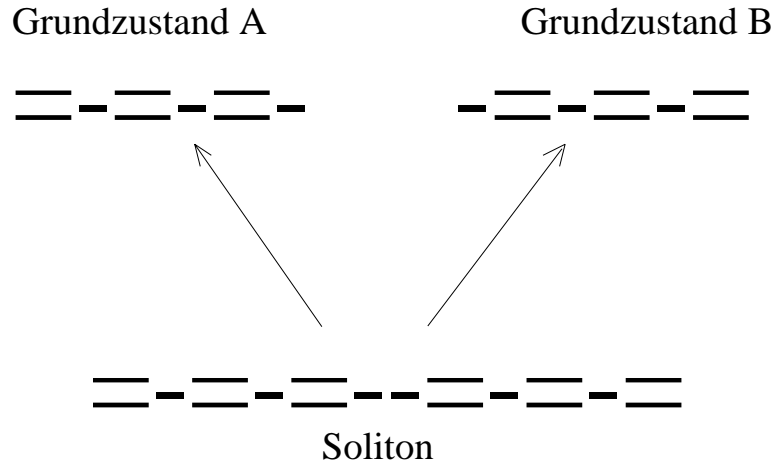


Abbildung 2.3: Schematische Form eines neutralen Solitons in Trans- Polyacetylen.

in Abbildung 2.3 suggeriert, dass das Soliton auf einem Gitterplatz lokalisiert ist. Tatsächlich hat das Soliton eine gewisse Breite, die durch das Wechselspiel zweier Effekte bestimmt ist. Auf der einen Seite würde, wegen der Unschärferelation, die abrupte Änderung des Ordnungsparameters von  $-u_0$  zu  $u_0$  eine sehr große elektronische und damit Gesamtenergie des Systems zur Folge haben. Andererseits würde sich durch eine langsame Änderung um das Zentrum des Solitons ein Gebiet bilden, wo die Kondensationsenergie pro Monomer stark abnimmt, was wieder eine starke Zunahme der Gesamtenergie bewirken würde. Es gibt daher eine Gleichgewichtsbreite des Solitons, die hier als  $\xi$  bezeichnet wird. Im Rahmen des SSH-Modells ergaben numerische Rechnungen eine Breite von  $7a$  [Su et al., 1979] [Su et al., 1980]. Der Verlauf des solitonischen Ordnungsparameters, bei dem eine Minimierung der Gesamtenergie erfolgte, ergab sich für ein Soliton mit der Breite  $\xi$  am Zentrum  $n_0$  zu

$$\phi_n \approx u_0 \tanh[(n - n_0)a/\xi] \quad (2.16)$$

Ein wichtiges Merkmal von solchen elementaren Anregungen in konjugierten Polymeren ist die Spin-Ladung-Anomalie. Konventionelle Anregungen in Halbleitern und Festkörpern, z.B. Elektronen und Löcher, tragen gleichzeitig Spin und elektrische Ladung ( $S = \pm 1/2$ ,  $Q = \pm e$ ). Ein neutrales Soliton dagegen hat einen von 0 verschiedenen Spin, während ein geladenes Soliton keinen Spin trägt. Um dies besser zu erläutern, betrachten wir die schematische Darstellung der verschiedenen Arten von Solitonen in Abbildung 2.4. Den linken Fall bekommt man, wenn man die beiden Grundzustandskonfigurationen A und B zusammenfügt, wie es in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Es entsteht ein positiv geladenes Soliton. Der Gesamtspin der Kette verschwindet, weil das  $\pi$ -Band in diesem Falle voll besetzt ist. Bringt man nun ein zusätzliches Elektron auf die positiv geladene Kette, so bekommt man den mittleren Fall in Abbildung 2.4. Dabei wird die Kette neutral. Der Gesamtspin wird aber um  $1/2$  bzw  $-1/2$  erhöht. Die rechte Skizze soll den Fall einer negativ geladenen Kette beschreiben. Auch hier verschwindet der Gesamtspin. Im Allgemeinen folgt die Spin-Ladung-Anomalie direkt aus den Symmetrieeigenschaften des Hamiltonians. Eine Untersuchung der Wellenfunktion entlang eines Solitons und deren Normierung ergibt ohne großen Rechenaufwand die Anomalie [Lu, 1988].

Im Rahmen des SSH-Modells hat Su [Su et al., 1980] gezeigt, dass der Grundzustand einer endlichen neutralen Kette mit einer ungeraden Anzahl von Monomeren ein Soliton mit dem Spin  $1/2$  enthält. Ketten mit gerader Zahl

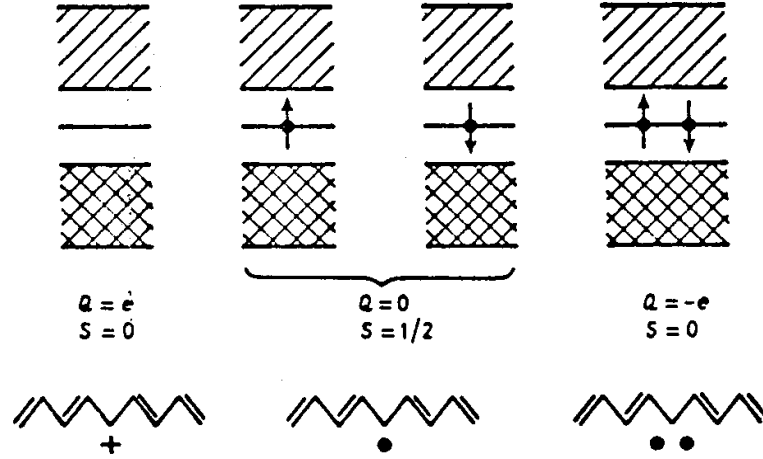


Abbildung 2.4: Elektronische Struktur und Ortsdarstellung von verschiedenen Ladungs- und Spinkonfigurationen eines Solitons.

von Monomeren sind in ihrem Grundzustand dimerisiert und weisen keine Verzerrungen auf. Solitonen können in ihnen nur paarweise erzeugt werden. Anders kann die Behandlung von unendlich langen Ketten nicht numerisch durchgeführt werden. Ein Kontinuumsmodell ist hierfür geeignet. Darauf wird in einem späteren Kapitel eingegangen. Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass eine exakt halbgefüllte perfekte Peierls-Kette im Grundzustand keine Solitonen enthält. Mostovoy, Figge und Knoester zeigten aber, dass Unordnung eine endliche Solitonendichte in Peierls-Ketten hervorbringt [Mostovoy et al., 1997] [Mostovoy et al., 1998].

Das elektronische Spektrum einer Peierls-Kette zeigt Elektron-Loch-Symmetrie. Das Spektrum ist bezüglich der Linie  $E_k = 0$  symmetrisch. Verbindet man nun die Phase A mit B (Soliton bzw. Antisoliton), so ergibt sich das gleiche energetische Niveau, das sich in der Mitte der Peierls-Lücke befinden muss. Dieses Midgap-Niveau kann mit 0, 1 oder 2 Elektronen besetzt werden (siehe Abbildung 2.4). Die Besetzungszahlen 0 bzw. 1 des solitonischen Niveaus entsprechen der Bildung eines neutralen bzw. geladenen Solitons, während zwei Elektronen auf dem Niveau ein getrenntes Soliton-Antisoliton-Paar darstellen. Die Energie, die nötig ist, um ein Soliton auf einer Peierls-Kette zu bilden, kann man im Rahmen des SSH-Modells abschätzen. Für die in dieser Arbeit verwendeten SSH-Parameter ergibt sich ein Wert von  $\epsilon_s = (2/\pi)\Delta \approx 0.63eV$ . Da das chemische Potenzial einer nicht dotierten

Kette in der Mitte der Lücke liegt, ist die Bildungsenergie des Solitonpaares kleiner als die eines Elektron-Loch-Paares. Dies ist der Grund für die Tatsache, dass in Trans-Polyacetylen durch Dotierung, thermische Anregung oder etwa durch Photoanregung Solitonen und keine Elektron-Loch-Paare entstehen.

Bewegt sich ein Elektron in einem ionischen Kristall, so wird das umgebende Medium ionisiert und es entsteht ein induziertes Polarisationsfeld, das die Bewegung des Elektrons beeinflusst und positive Ladungsträger anzieht. Dieses Gebilde, Elektron plus Polarisationsfeld, heißt in Festkörpern Polaron [Ashcroft and Mermin, 1975]. Es ist zwischen den kleinen Polaronen, die durch eine sehr starke Elektron-Phonon-Kopplung eine mit der Gitterkonstante vergleichbare Breite haben, und den durch die schwache Kopplung breiten Polaronen zu unterscheiden. In konjugierten Polymeren gibt es Polaronen als lokalisierte elektronische Zustände mit einer begleitenden Gitterverzerrung. Sie können hier als gebundene Zustände von einem Soliton-Antisoliton-Paar aufgefasst werden. Su und Mitarbeiter [Su et al., 1980] zeigten bei ihren Untersuchungen zur Molekulardynamik von Peierls-Ketten die Bildung von Polaronen durch “manuelles” Einfügen von einzelnen Elektronen und Löchern. Auf der anderen Seite lieferten die analytischen Arbeiten von Brazovskii und Kirova [Brazovskii and Kirova, 1981a] sowie Campbell und Bishop [Campbell and Bishop, 1981] polaronische Lösungen in Polymeren mit nichtentartetem Grundzustand.

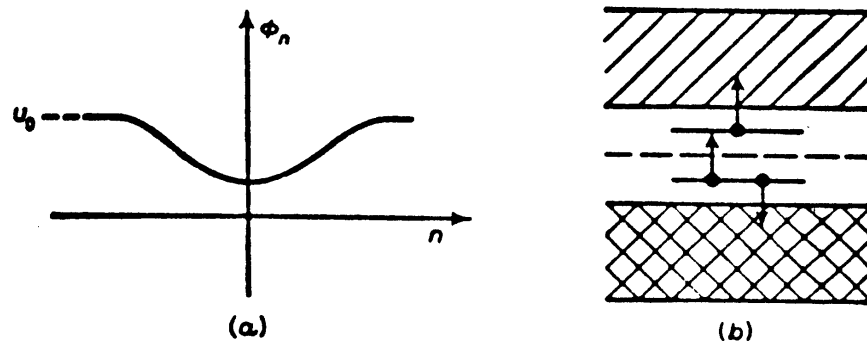


Abbildung 2.5: Ordnungsparameter und Bandstruktur eines Polarons.

Im Gegensatz zu den Solitonen ist für die Bildung von Polaronen die Entartung des Grundzustandes nicht erforderlich. Den Verlauf des Ordnungsparameters und die Bandstruktur bei polaronischen Lösungen zeigt Abbildung

2.5. Beim Soliton ändert der Ordnungsparameter das Vorzeichen von  $-u_0$  bis  $u_0$ . Bei Polaronen findet kein Vorzeichenwechsel des Ordnungsparameters statt. Die Bandstruktur der polaronischen Lösung zeigt die beiden polaronischen Zustände, die symmetrisch bezüglich der Gap-Mitte sind. Sie können als bonding- und antibonding-Zustände der Midgap-Zustände des Soliton-Antisoliton-Paares interpretiert werden. Der energetisch tiefere Zustand spaltet von dem  $\pi$ -Band und der höhere vom  $\pi^*$ -Band ab. In Abhängigkeit von der Besetzung der Gap-Zustände spricht man von zwei Arten von Polaronen: elektronischem und lochartigem Polaron. Diese sind in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Nennt man  $n_-$  bzw.  $n_+$  die Besetzungszahl des tieferen bzw. höheren Polaronniveaus, so entspricht ein lochartiges Polaron einem einfach besetzten bonding-Niveau und einem leeren antibonding-Niveau ( $n_- = 1, n_+ = 0$ ), während ein elektronisches Polaron ein doppeltbesetztes bonding- und ein einfach besetztes antibonding-Niveau ( $n_- = 2, n_+ = 1$ ) aufweist.

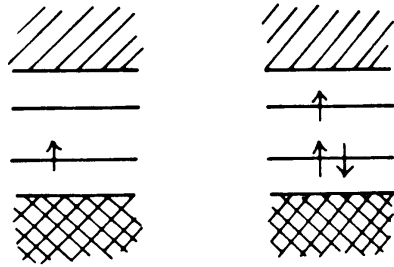


Abbildung 2.6: Bandstruktur der beiden Arten von Polaronen.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Polaronen und den Solitonen ist die Spin-Ladung-Anomalie. Die Polaronen verhalten sich wie konventionelle Anregungen und weisen elektrische Ladung und Spin gleichzeitig auf. Der Verlauf des Ordnungsparameters ist im Rahmen des SSH-Modells gegeben durch:

$$\phi(x) = u_0 + \frac{u_0}{\sqrt{2}} \left( \tanh\left[\frac{x - x_0}{\sqrt{2}\xi}\right] - \tanh\left[\frac{x + x_0}{\sqrt{2}\xi}\right] \right) \quad (2.17)$$

$$x_0 = \frac{\xi}{\sqrt{2}} \ln(1 + \sqrt{2}) \approx 0,623\xi$$

Der Abstand zwischen den Zentren des Solitons und des Antisolitons, die das Polaron bilden, beträgt  $2x_0 \approx \xi$ . Das Polaron ist bei  $x_0$  zentriert. Der Faktor  $1/\sqrt{2}$  steht für die Tatsache, dass die Breite von Soliton und Antisoliton sich durch ihre gegenseitige Wechselwirkung vergrößert. Die energetische Lage der aus dem  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Band abgespaltenen polaronischen Niveaus beträgt im SSH-Modell  $E_p = \pm\Delta/\sqrt{2}$ .

Fügt man einer neutralen dimerisierten Kette ein zusätzliches Elektron zu, so entsteht ein stabiles elektronisches Polaron. Zwei zusätzliche Elektronen bilden ein doppeltgeladenes Bipolaron, welches, im Falle eines Polymers mit entartetem Grundzustand, in ein ungebundenes geladenes Solitonpaar zerfällt. Blackman und Sabra zeigten allerdings, dass eine schwache Zwischenkettenkopplung das Bipolaron in Trans-Polyacetylen stabilisiert [Blackman and Sabra, 1993]. Bei cis-Polyacetylen wird die Bildung und Stabilität des Bipolarons durch Dotierung erreicht. Neue theoretische Arbeiten von Utz und Förner bestätigten diese experimentelle Aussage [Utz and Förner, 1998].

Bei der Photoanregung von Solitonen und Polaronen bei einer Anregung nahe der Peierls-Lücke nimmt das System mehr Energie auf, als zur Bildung eines Solitonpaares nötig ist. Diese Überschussenergie fließt bei Festkörpern und Halbleitern hauptsächlich in das Phononenbad durch Elektron-Phonon-Streuung. Durch die Eindimensionalität und die starke Elektron-Phonon-Kopplung geht die Überschussenergie bei konjugierten Polymeren in räumlich lokale Verzerrungen, die als Breather bekannt sind. Ihre Eigenschaften wurden durch numerische Untersuchungen der Molekulardynamik an den sogenannten  $\Phi_4$ -Ketten untersucht [Campbell et al., 1983]. Seither wurde versucht, diese Lösungen in experimentellen Daten wiederzufinden. Bei den experimentellen Arbeiten zur photoinduzierten Absorption am undotierten Trans-Polyacetylen traten hauptsächlich zwei Peaks auf

[Orenstein and Baker, 1982] [Vardeny et al., 1982] [Shank et al., 1982]. Der energetisch tiefere Peak (bei 0.5 eV) kann dem Übergang vom Grundzustand ins solitonische Niveau zugeschrieben werden. Über den hoch energetischen Peak herrscht in der Literatur noch eine große Diskrepanz. Während in der Arbeit von Orenstein und Mitarbeitern der Peak bei 1.35 eV den  $A_g$ -Exzitonen zugewiesen wurde [Orenstein and Baker, 1982], erklärte ihn Bishop mit Hilfe des adiabatischen SSH-Modells durch Breatherlösungen an dieser Energie [Bishop et al., 1984]. In dieser Arbeit wurde erstmals im Rahmen des SSH-Modells die Breatherlösung als selbstlokalisierte Mode dargestellt und die damit verbundene Oszillation der Energieniveaus bestimmt.

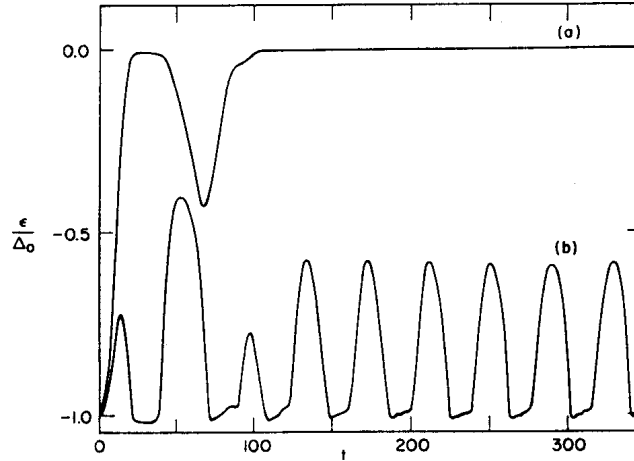


Abbildung 2.7: Zeitabhängigkeit der beiden höchsten Niveaus vom  $\pi$ -Band: (a) Das solitonische Niveau, (b) das Breather-Niveau. Nach [Bishop et al., 1984].

Auf die analytische Lösung, die in der Arbeit von Bishop behandelt wurde, soll hier nicht im Detail eingegangen werden. Vielmehr soll anhand der Abbildung 2.7 (aus [Bishop et al., 1984]) der zeitliche Verlauf des Breather-niveaus gezeigt werden, nachdem zum Zeitpunkt  $t=0$  ein Elektron-Loch-Paar “manuell” erzeugt wurde. Das höchste Niveau im  $\pi$ -Band wächst schnell und wird zum Midgap-Zustand, was auf die Entstehung eines Solitons hinweist. Das zweite Niveau, das den Breathern zugewiesen wird, oszilliert in der Nähe der Bandkante mit der Breather-Frequenz, die in diesem Fall 30 fs beträgt.

## 2.3 Numerische Ergebnisse

### 2.3.1 Der Grundzustand endlicher Trans-Polyacetylen-Ketten

Der Zustand mit der tiefsten Energie, der Grundzustand, spielt eine wichtige Rolle beim Verständnis der physikalischen Eigenschaften des Systems. Bei Vielteilchen-Systemen ist man dabei auf Approximationen, wie etwa die mean-field-Näherung, angewiesen. Häufig kann man die Grundzustandsenergie durch Variationsansätze abschätzen. In konjugierten Polymeren erfolgt hier die Bestimmung der Grundzustandskonfiguration im Rahmen des



SSH-Modells. Wie schon in einem vorherigen Kapitel kurz dargestellt wurde, wird der SSH-Hamiltonian durch eine unitäre Transformation diagonalisiert und die Grundzustandsenergie bestimmt. In diesem Abschnitt werden hauptsächlich endliche Ketten untersucht. Die unendlich langen Ketten werden im Rahmen eines Kontinuumsmodells in einem späteren Abschnitt behandelt. Eine besondere Rolle spielen die geeigneten Randbedingungen. In der Literatur findet man drei Arten von Randbedingungen: offene, feste und periodische Randbedingungen. Bei Polymerringen sind periodische Randbedingungen zu wählen. Dabei müsste die Ringgeometrie des Systems explizit in der mikroskopischen Modellbildung mit berücksichtigt werden. Im Falle von eindimensionalen Ketten sind feste Randbedingungen am besten geeignet, da offene Randbedingungen eine isolierte Kette mit der Möglichkeit zur freien Ausdehnung beschreiben würden.

Der Ausgangspunkt zur Bestimmung des Grundzustands endlicher Peierls-Ketten ist der früher eingeführte SSH-Hamiltonian für die  $P_z$ -Elektronen. Schreibt man nun diesen Hamilton-Operator in der Basis der elektronischen Eigenzustände  $|n, s\rangle$ , so folgt für die Hamiltonmatrixelemente der folgende Ausdruck:

$$h_{n,n'} = (-t_0 + \alpha(u_n - u_{n'}))\delta_{nn'+1} + (-t_0 - \alpha(u_n - u_{n'}))\delta_{nn'-1} \quad (2.18)$$

Die festen Randbedingungen erreicht man, indem man die Auslenkungen der beiden Randatome der Peierls-Kette gleich Null setzt ( $u_1 = u_N = 0$ ). In dieser Basis-Darstellung werden die Energieeigenwerte durch die numerische Diagonalisierung der Hamiltonmatrix bestimmt. Die in aufsteigender Reihenfolge sortierten Eigenwerte  $E_k$ ,  $1 \leq k \leq N$ , werden besetzt, bis die Fermi-Energie erreicht wird. Aus der Ladungsneutralität und der Spinartung lassen sich die Besetzungen der einzelnen Niveaus bestimmen. Dabei ist zwischen Ketten mit gerader und solchen mit ungerader Anzahl der Monomere zu unterscheiden.

$$f_k = \begin{cases} 1 & 1 \leq k \leq \text{int}[N/2] \\ 0 & k = \text{int}[N/2] + 1 \quad N \text{ gerade} \\ 1/2 & k = \text{int}[N/2] + 1 \quad N \text{ ungerade} \\ 0 & \text{int}[N/2] \leq k \leq N \end{cases}$$

Aus Symmetriegründen erkennt man, dass bei Ketten mit einer ungeraden Anzahl von Monomeren die Hamiltonmatrix die Energie  $E_k = 0$  als Eigenwert besitzt. Dies bestätigt die Tatsache, dass der Grundzustand einer neutralen Trans-Polyacetylen-Kette mit ungerader Anzahl von Monomeren ein Soliton enthalten muss.

Die Gesamtenergie der Peierls-Kette im Grundzustand lässt sich als Summe der potenziellen und der elektronischen Energie bestimmen. Die kinetische Energie des Gitters verschwindet im Grundzustand, da keine Dynamik im System vorliegt. Das Gitter wird klassisch behandelt. Die potenzielle Energie ergibt sich daher als Summe der Energien von klassischen Oszillatoren mit der gleichen Federkonstante  $K$ :

$$E_{pot} = \frac{1}{2}K \sum_{n=2}^N (u_n - u_{n-1})^2 \quad (2.19)$$

Allgemein lässt sich die elektronische Energie als Erwartungswert des elektronischen Hamiltonians (Gleichung 2.18) schreiben:

$$E_{elec} = \langle H_e + H_{e-ph} \rangle = 2 \sum_{n,n'} h_{n,n'} \rho_{n',n} \quad (2.20)$$

Hierbei sind  $\rho_{n,n'}$  die Elemente der Dichtematrix:

$$\rho_{n,n'} = \sum_k \psi_{n,k} f_k \psi_{n',k}^* \quad (2.21)$$

$\psi_{n,k}$  sind die aus der Diagonalisierung der Hamiltonmatrix gewonnenen Eigenfunktionen. Setzt man nun die Matrixelemente des Hamiltonians (Gleichung 2.2) ein und beachtet die festen Randbedingungen, so bekommt man schließlich für die Elektronenenergie:

$$E_{elec} = 4 \sum_{n=2}^N (-t_0 + \alpha(u_n - u_{n-1})) \Re \rho_{n,n-1} \quad (2.22)$$

Die Gesamtenergie ist die Summe der beiden Anteile:

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{pot} \quad (2.23)$$

Der Grundzustand wird nun durch die Minimierung der Gesamtenergie der Kette  $E_{tot}$  bezüglich den Gitterauslenkungen  $u_l$  bestimmt. Dies ist in der Literatur unter dem sogenannten Hellmann-Feynman-Theorem bekannt. Die

Bedingung  $\partial E_{tot}/\partial u_l = 0$  für  $l=2, \dots, N-1$  ergibt ein lineares Gleichungssystem für die Gitterauslenkungen:

$$-K(2u_l - u_{l-1} - u_{l+1}) = 4\alpha(\Re\rho_{l-1,l} - \Re\rho_{l,l+1}) \quad l \in [2, N-1] \quad (2.24)$$

Löst man dieses lineare Gleichungssystem, so erhält man die neuen Werte für die Gitterauslenkungen. Setzt man sie nun in die Hamiltonmatrix ein, so entsteht ein geschlossenes Iterationsverfahren, das konvergiert. Nach dem Erreichen einer Genauigkeit, die hier als sehr klein gewählt werden kann ( $10^{-14}$ ), erhält man die Grundzustandskonfiguration der Kette mit den Gleichgewichtsauslenkungen  $u_n$ , die Bandstruktur  $E_k$  und die Eigenfunktionen  $\psi_{n,k}$  bzw. die Dichtematrixelemente  $\rho_{n,n'}$ .

Zunächst bestimmen wir als erstes numerisches Ergebnis den Grundzustand einer Trans-Polyacetylen-Kette mit 140 Monomeren. Diese Kettenlänge wurde gewählt, da sie groß genug ist, um Randeffekte vernachlässigen zu können. Bei extrem kurzen Ketten (20 bis 30 Monomere) ist die Entstehung von Solitonen nicht möglich, da diese sich auf solchen kurzen Ketten nicht ausbreiten können. Abbildung 2.8 zeigt das Eigenwertspektrum  $E_k$ , die Gitterauslenkungen  $u_n$  und den Ordnungsparameter  $\phi_n$  des Grundzustandes der neutralen Kette. Wie erwartet zeigt das Energiespektrum ein cosinus-förmiges Band mit der Peierls-Lücke bei  $k=N/2$ . Bei einer Monomerenanzahl von 140 ist der energetische Abstand zwischen zwei benachbarten  $k$ -Werten sehr viel kleiner als die Peierls-Lücke. Bei Ladungsneutralität der Kette ist das  $\pi$ -Band voll besetzt und das  $\pi^*$ -Band leer. Aus der Elektron-Loch-Symmetrie folgt ein symmetrisches Spektrum bezüglich der Energie  $E(k) = 0$ . Die Gitterauslenkungen bilden eine alternierende Funktion des Ortes  $n$ , was die Dimerisierung der Kette widerspiegelt. Der Randeffekt macht sich in der Ortsabhängigkeit des sonst konstanten Ordnungsparameters auf einer Länge von etwa 10 Monomeren bemerkbar.

Bei dieser Untersuchung wurde eine Trans-Polyacetylen-Kette mit einer geraden Anzahl von Monomeren gewählt. Dies ist von Relevanz, da wir für die in einem späteren Kapitel zu untersuchende Photoanregung von Solitonen von einem solitonfreien Grundzustand ausgehen wollen. Der Grundzustand einer ungeraden Kette wurde ebenfalls untersucht. Er ergab, wie aus Symmetrieüberlegungen zu erwarten war, einen solitonischen Zustand. Die ungeraden Ketten werden in dieser Arbeit nicht weiterbehandelt.

Der Grundzustand einer Trans-Polyacetylen-Kette mit einem zusätzlichen Elektron enthält ein Polaron. Wegen der Elektron-Loch-Symmetrie ist dies äquivalent dem Fall einer Kette mit einem fehlenden Elektron. Das Polaron

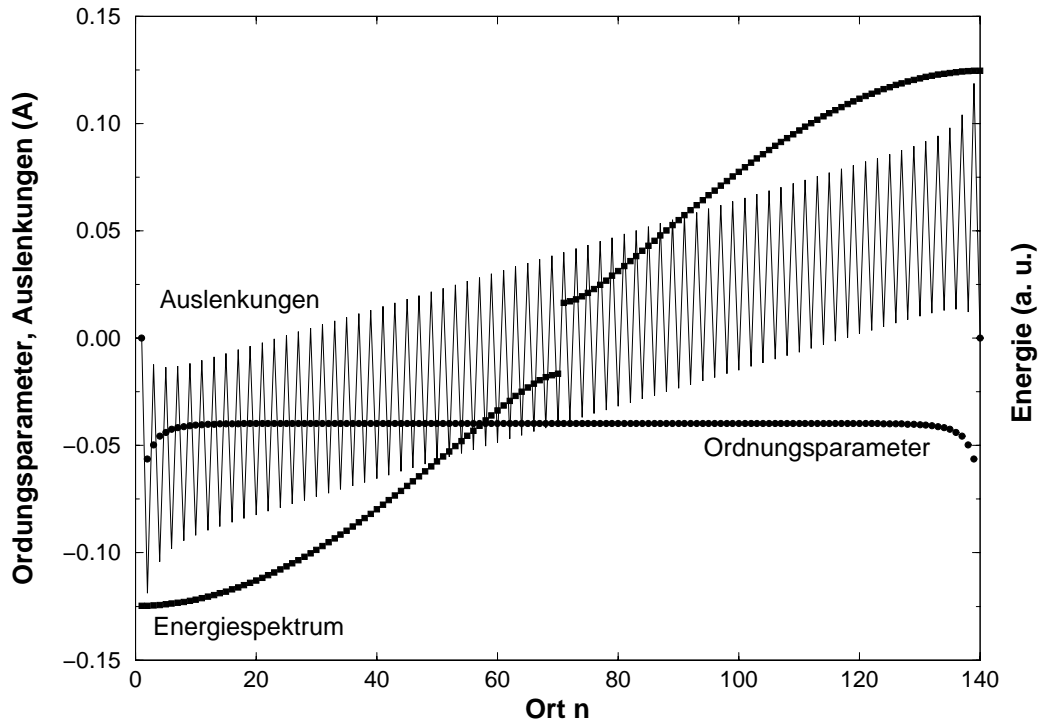


Abbildung 2.8: Ordnungsparameter, Auslenkungen und Energiespektrum einer neutralen Kette mit 140 Monomeren im Grundzustand.

ist, wie man aus Abbildung 2.9 entnehmen kann, ein gebundenes Soliton-Antisoliton-Paar, das räumlich lokalisiert ist. Das Polaron erstreckt sich über eine Länge von etwa zwanzig Gitterkonstanten. Auf der Energieskala findet man zwei polaronische Niveaus  $\epsilon_p^-$  und  $\epsilon_p^+$ , die je nach Art des Polarons besetzt werden können. Im Fall der Kette mit zusätzlichem Elektron handelt es sich um ein elektronisches Polaron (Abbildung 2.9). Die beiden polaronischen Niveaus entstehen durch die gegenseitige Wechselwirkung der beiden Teilchen, Soliton und Antisoliton. Bei fehlender Wechselwirkung kollabieren die beiden Niveaus zu einem doppelt besetzten solitonischen Niveau. In diesem Fall liegt ein getrenntes Soliton-Antisoliton-Paar vor. Eine Folgerung der festen Randbedingungen ist die Tatsache, dass sich das Polaron in der Mitte der Kette befindet.

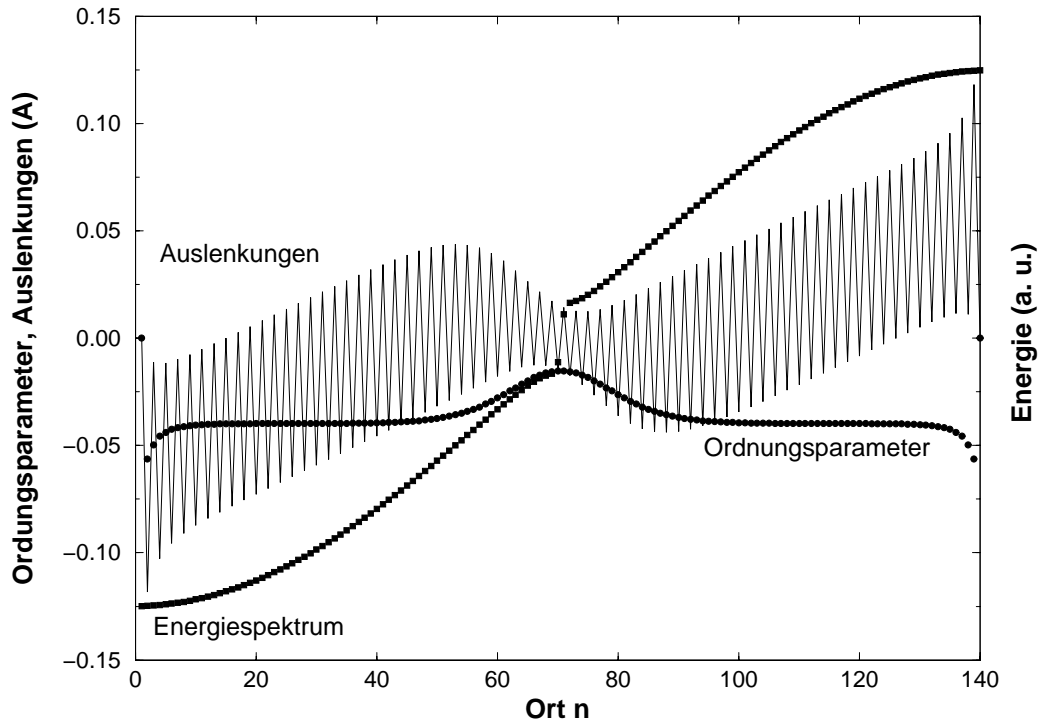


Abbildung 2.9: Ordnungsparameter, Auslenkungen und Energiespektrum einer Kette mit 140 Monomeren im Grundzustand: Ein zusätzliches Elektron befindet sich auf dem tiefsten Niveau des  $\pi^*$ -Bandes.

Wie bereits erwähnt wurde, ist ein Bipolaron in einem Polymer mit entartetem Grundzustand instabil und zerfällt in ein getrenntes Soliton-Antisoliton-Paar. Man kann sich von dieser Aussage numerisch überzeugen. Fügt man nämlich einer neutralen Kette zwei Elektronen zu, so liegt im Grundzustand ein fast zweifach entartetes Niveau bei  $E_k = 0$  vor, das auf ein nicht wechselwirkendes räumlich getrenntes Soliton-Antisoliton-Paar hinweist (Abbildung 2.10). Der Ordnungsparameter zeigt ein Soliton um das Monomer 42 und ein Antisoliton bei  $n=98$ .

Im Allgemeinen konvergiert das oben beschriebene iterative Verfahren zur Grundzustandsbestimmung. Aufgrund der Tatsache, dass die Energiehyperfläche, die bei der Iteration nach Minima abgetastet wird, sehr minima-

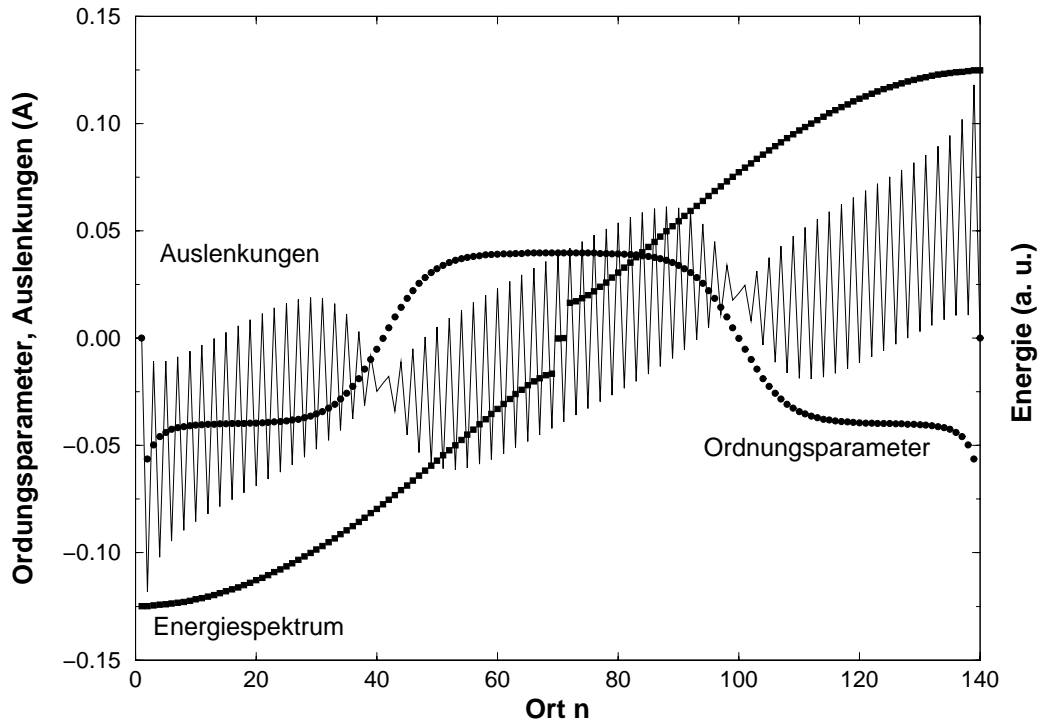


Abbildung 2.10: Grundzustand einer Kette mit zwei zusätzlichen Elektronen.

reich ist, müsste allerdings noch sichergestellt werden, dass das durch dieses Verfahren erreichte Minimum der Energie kein lokales Minimum ist. Einen möglichen Hinweis erhält man, wenn man unterschiedliche Startwerte der Auslenkungen  $u_l$  wählt. Wir haben hierfür Startwerte genommen, die zum einen der Symmetrie des Hamiltonians entsprechen, und andere, die vollkommen willkürlich sind, und haben jeweils das gleiche Minimum erhalten. Ein weiterer Test benutzt die Tatsache, dass im Grundzustand die Kräfte zwischen den Monomeren innerhalb der Kette verschwinden sollten. Betreibt man Dynamik an solchen Systemen, wie es im kommenden Kapitel vorgeführt wird, so sollten keinerlei Mechanismen zum Kräfteausgleich stattfinden. Diese Prüfung wird als Voraussetzung für das Erreichen des absoluten Minimums der Energie genommen.

Neben dem iterativen Verfahren, das in dieser Arbeit zur Bestimmung des

Grundzustands gewählt wurde, sind in der Literatur noch andere Methoden zu finden. Ein Verfahren hat in den letzten Jahren immer mehr an Popularität gewonnen: Density Matrix Renormalization Group, kurz DMRG [White, 1992] [White, 1993] [Noack et al., 1994] [Chandross and Hicks, 1999]. Im Gegensatz zu den exakten Methoden kann die DMRG Systeme mit großer Teilchenzahl bewältigen. Sie ist allerdings auf die Bestimmung des Grundzustands beschränkt. Eine Untersuchung der Systemdynamik ist mit dieser Methode nicht möglich.

### 2.3.2 Die Realzeitdynamik

Ende der siebziger Jahren wurden von Su, Schrieffer und Heeger Pionierarbeiten zur Realzeitdynamik von selbstlokalisierten Anregungen in Trans-Polyacetylen geleistet [Su and Schrieffer, 1980] [Su, 1981]. Hierbei wurden die ersten numerischen Simulationen zur Zeitabhängigkeit von Solitonen und Polaronen im Rahmen des SSH-Modells durchgeführt. Als Startkonfiguration wurden dotierte Ketten (ein bis zwei zusätzliche Elektronen) oder ein angeregter Zustand mit einem “manuell” erzeugten Elektron-Loch-Paar benutzt. Die Bildung von Soliton-Antisoliton-Paaren wurde festgestellt und deren Propagationsgeschwindigkeit bestimmt. Neben der üblichen adiabatischen Approximation, die die Elektronen und das Gitter entkoppelt, wurde als weitere Näherung die adiabatische Dynamik verwendet, bei der die Dynamik der Besetzungszahlen vernachlässigt wird.

Die ersten numerischen Untersuchungen zur Dynamik von Solitonen, Polaronen und Brethern in Trans-Polyacetylen-Ketten jenseits der adiabatischen Dynamik wurden von Terai [Terai, 1993], später von Block und Streitwolf [Block and Streitwolf, 1996] [Block, 1996] durchgeführt. Ausgehend von dem numerisch bestimmten Grundzustand endlicher Ketten wird dann ihre Dynamik verfolgt, indem man die Zeitabhängigkeit von ausgewählten Observablen numerisch bestimmt. Im Gegensatz zu der von Su [Su and Schrieffer, 1980] [Su, 1981] verwendeten adiabatischen Dynamik werden nun auch die Änderungen der Besetzungszahlen der instantanen Energieniveaus bestimmt und mitberücksichtigt. Dies ist von großer Bedeutung, wenn man die optische Erzeugung von selbstlokalisierten Anregungen durch ein elektromagnetisches Lichtfeld studieren möchte. Durch die adiabatische Dynamik wäre dies nicht möglich, da sie die Umbesetzung der elektronischen Niveaus nicht erlaubt. Terai und Mitarbeiter haben bei ihren Untersuchungen der Solitonenbewegung in Polymerringen ebenfalls auf die adiabatische Dynamik verzichtet

[Terai, 1993].

Als Ausgangspunkt zur Untersuchung der Dynamik der Peierls-Ketten dient die schon eingeführte SSH-Hamiltonmatrix (Gleichung 2.19). Diese ist durch ihre Abhängigkeit von den Gitterauslenkungen zeitabhängig. Im Allgemeinen kann die Bewegungsgleichung eines nicht explizit zeitabhängigen Operators  $\hat{A}$  im Heisenberg-Bild geschrieben werden:

$$-i\hbar\dot{\hat{A}} = [\hat{H}^{SSH}, \hat{A}] \quad (2.25)$$

Die Dynamik des elektronischen Systems kann durch die zeitliche Propagation des Dichteoperators  $\hat{\rho}_{n,n'} = \sum_s C_{n',s}^+ C_{n,s}$  beschrieben werden. Für die Gitterdynamik löst man die Bewegungsgleichungen der Operatoren der Gitterauslenkungen  $\hat{u}_n$  und die der zugehörigen kanonischen Impulse  $\hat{P}_n$ . Für das Gitter bzw. den Dichteoperator gilt:

$$-i\hbar\dot{\hat{u}}_n = [\hat{H}^{SSH}, \hat{u}_n] = -i\hbar\frac{\hat{P}_n}{M} \quad (2.26)$$

$$-i\hbar\ddot{\hat{u}}_n = [\hat{H}^{SSH}, \frac{\hat{P}_n}{M}] \implies M\ddot{\hat{u}}_n = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}^{SSH}, \hat{P}_n] \quad (2.27)$$

$$-i\hbar\dot{\hat{\rho}} = [\hat{H}^{SSH}(\hat{u}_1, \dots, \hat{u}_N), \hat{\rho}] \quad (2.28)$$

Bei der Berechnung der Kommutatoren zwischen dem Hamiltonian und den Gitteroperatoren bzw. dem Dichteoperator müssen die Vertauschungsrelationen beachtet werden. Die Leiteroperatoren der  $P_z$ -Elektronen sind mit den Gitteroperatoren vertauschbar. Außerdem gelten für sie die fermionischen Vertauschungsrelationen:

$$[u_l, C_{n,s}] = [u_l, C_{n,s}^+] = 0 \quad \forall l, n, s \quad (2.29)$$

$$[C_{n,s}^+, C_{n',s'}]_+ = \delta_{nn'}\delta_{ss'} \quad \forall n, n', s, s' \quad (2.30)$$

$$[C_{n,s}, C_{n',s'}]_+ = [C_{n,\sigma}^+, C_{n',\sigma'}^+]_+ = 0 \quad \forall n, n', \sigma, \sigma' \quad (2.31)$$

$$[u_l, P_k] = i\hbar\delta_{lk} \quad \forall l, k \quad (2.32)$$

Verwendet man diese Vertauschungsrelationen in den Bewegungsgleichungen des Gitters und der Elektronen, so stößt man auf eine Hierarchie mit Operatoren der Form  $\hat{u}_l C_{n,s}^+ C_{n',s'}$ , die nicht abbricht. Der Mittelwert solcher



Operatoren kann dann nicht exakt ermittelt werden. Es existiert in diesem Fall kein geschlossenes Gleichungssystem für die Dynamik des Systems. Als Approximation verwenden wir die mean-field-Näherung, indem wir das Produkt der Operatoren so entkoppeln, dass der Auslenkungsoperator  $\hat{u}_l$  durch seinen Erwartungswert  $u_l$  ersetzt wird. Die Von-Neumann-Gleichung für die Dichtematrix läßt sich dann schreiben als:

$$-i\hbar\dot{\hat{\rho}} = [H^{SSH}(u_1, \dots, u_N), \hat{\rho}] \quad (2.33)$$

wobei jetzt die Hamiltonmatrix von den Erwartungswerten  $u_l$  der Auslenkungsoperatoren und nicht von den Operatoren selbst abhängt. Zusammen mit den Bewegungsgleichungen des Gitters bilden sie ein geschlossenes Gleichungssystem der Dynamik, das numerisch lösbar ist.

Bei der mean-field-Näherung bewegen sich die  $P_z$ -Elektronen in einem Potenzial mit einer mittleren Auslenkung der Monomere. Diese Näherung ist sinnvoll, da das Verhältnis der Monomeren- zur Elektronenmasse sehr groß ist. Die  $P_z$ -Elektronen folgen der Bewegung des Gitters instantan. Für Trans-Polyacetylen entspricht dies dem Verhältnis zwischen der potentiellen Energie eines Monomers  $\alpha u_l$  und dem elektronischen Hopping-Matrixelement  $t_0$ ,  $\alpha u_l \ll t_0$ .

Führt man die mean-field-Näherung durch, so bekommt man ein Gleichungssystem für die Erwartungswerte der Dichtematrix und der Gitterauslenkungen:

$$M\ddot{u}_l = -4\alpha(\Re\rho_{l,l-1} - \Re\rho_{l,l+1}) - K(2u_l - u_{l-1} - u_{l+1}) \quad l \in [2, N-1] \quad (2.34)$$

$$-i\hbar\dot{\rho}_{n,n'} = [h^{SSH}(t), \rho]_{n,n'} \quad n, n' \in [1, N] \quad (2.35)$$

Hierbei soll aufgrund der festen Randbedingungen  $u_1 = u_N = 0$  gelten. Die Dynamik von Polyacetylen-Ketten reduziert sich auf die Lösung eines gekoppelten Differentialgleichungssystems mit einer Anfangskonfiguration, die durch den Grundzustand der Kette gegeben ist. Hierbei wird die Hermitezität der Dichtematrix zur Reduzierung des Rechenaufwandes genutzt. Für die Dichtematrix gilt:

$$\Re\rho_{n,n'} = \Re\rho_{n',n} \quad \forall n, n' \quad (2.36)$$

$$\Im\rho_{n,n'} = -\Im\rho_{n',n} \quad \forall n, n' \quad (2.37)$$

Durch diese Eigenschaft kann man die Anzahl der zu berechnenden Dichtematrixelemente auf mehr als die Hälfte reduzieren. Bei dem realen Anteil sollen die Diagonalelemente und die Elemente des obersten Dreiecks der Dichtematrix durch die Differentialgleichungssysteme berechnet werden. Der Rest der reellen Matrixelemente ist damit ebenfalls bestimmt (Gleichung 2.36). Auf der anderen Seite verschwinden die Diagonalelemente des Imaginär-Anteils. Hier soll wiederum nur ein Dreieck der Matrix bestimmt werden. Der Rechenaufwand wird dadurch mehr als halbiert.

Um zu gewährleisten, dass numerische Fehler nicht zu makroskopischen Abweichungen führen, haben wir überprüft, ob die Gesamtenergie des Systems, die als Integral der Bewegung gilt, erhalten bleibt. Sie lässt sich als Summe von drei Anteilen schreiben:

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{pot} + E_{kin} \quad (2.38)$$

$$E_{elec} = 4 \sum_{n=2}^N (-t_0 + \alpha(u_n - u_{n-1})) \Re \rho_{n,n-1} \quad (2.39)$$

$$E_{pot} = \frac{K}{2} \sum_{n=2}^N (u_n - u_{n-1})^2 \quad (2.40)$$

$$E_{kin} = \sum_{n=1}^N \frac{P_n^2}{2M} \quad (2.41)$$

Es ist leicht zu zeigen, dass die zeitliche Ableitung der Gesamtenergie verschwindet, wenn man die Bewegungsgleichungen ausnutzt. Diese Größe bleibt das Hauptkriterium für die Richtigkeit der zeitlichen Propagation der zu bestimmenden Observablen.

Wie schon erwähnt wurde, gingen Su, Schrieffer und Heeger von einem vorpräparierten Grundzustand aus, der bereits Solitonen enthielt. Dieses "manuelle" Einfügen von Solitonpaaren im Grundzustand wird erreicht, indem man das tiefste elektronische Niveau im  $\pi^*$ -Band besetzt.

In dieser Arbeit verwenden wir die Photoanregung der selbstlokalisierten Anregungen durch einen ultrakurzen Laserimpuls der Dauer  $\tau$ , dessen Energie  $E_L$  und dessen Envelope eine Gaussfunktion ist:

$$E(t) = E_0 \exp\left(\frac{-(t - t_0)^2}{\tau^2}\right) \cos \frac{E_L}{\hbar}(t - t_0) \quad (2.42)$$

In der Festkörpertheorie wird im Hamiltonian eines Systems in Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld der Impuls eines Elektrons durch einen Term ersetzt, der von dem Vektorpotential des Lichtfeldes abhängt. Wir behandeln diese Ankopplung in Dipol-Näherung. Man geht also von einem lokalen, d.h. ortsunabhängigen, elektrischen Feld aus. Dies ist gerechtfertigt, solange die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes groß genug ist gegenüber der Gitterkonstante. Die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes kann dann vernachlässigt werden. In diesem Fall sieht der Anteil des Hamiltonians, der die Ankopplung beschreibt, wie folgt aus:

$$H_E(t) = |e| \sum_{ns} x_n (C_{n,s}^+ C_{n,s} - \frac{1}{2}) E(t) \quad (2.43)$$

$x_n = na + u_n$  ist der Positionsoperator des  $n$ -ten Monomers. Der erste Term der Gleichung beschreibt das elektronische, der zweite Term  $(1/2)$  das ionische Dipolmoment. Durch den Anteil des Hamiltonians, der die Ankopplung der Kette an das elektrische Feld beschreibt, lassen sich die Bewegungsgleichungen erweitern:

$$M\ddot{u}_l = -4\alpha(\Re\rho_{l,l-1} - \Re\rho_{l,l+1}) - K(2u_l - u_{l-1} - u_{l+1}) - |e|E(t)(2\rho_{l,l} - 1) \quad (2.44)$$

$$-i\hbar\dot{\rho}_{n,n'} = [(h^{SSH} + h_E)(t), \rho]_{n,n'} \quad (2.45)$$

Die Gesamtenergie der Peierls-Kette wird durch einen zeitabhängigen Term erweitert, der die Ankopplung an das elektrische Feld beschreibt. Die Zeitunabhängigkeit der Gesamtenergie wird dann nur in den Zeiten gelten, in denen der Laserimpuls nicht wirkt.

$$E_{tot} = 4 \sum_{n=2}^N (-t_0 + \alpha(u_n - u_{n-1})) \Re\rho_{n,n-1} + \frac{K}{2} \sum_{n=2}^N (u_n - u_{n-1})^2 \quad (2.46)$$

$$+ \sum_{n=1}^N \frac{P_n^2}{2M} + \sum_{n=1}^N |e|E(t)(na + u_n)\rho_{n,n}$$

Neben der Gesamtenergie der Kette muss man noch die Zeitabhängigkeit weiterer Observablen untersuchen. Bei der Dynamik der Peierls-Kette ist

es relevant, die Entstehung und Zeitdynamik der selbstlokalisierten Anregungen zu untersuchen. Für die Detektion von Solitonen bzw. Polaronen eignen sich an erster Stelle die Auslenkungen  $u_n$  der Monomere aus ihren Ruhelagen. Aufgrund der Dimerisierung ist  $u_n$  eine alternierende Funktion des Monomerenindex  $n$ . Es ist daher von Vorteil, als glatte Funktion den Ordnungsparameter einzuführen. Diesen erhält man, indem man eine alternierende räumliche Mittelung über drei benachbarte Monomere durchführt:

$$\phi_n(t) = \frac{1}{4}(-1)^n(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad n = 2, \dots, N-1 \quad (2.47)$$

Solitonen und Polaronen können auch geladen sein. Die Dynamik solcher geladenen "Teilchen" ist für Phänomene wie Ladungsumverteilung und Ladungstransfer von Wichtigkeit. Die zeitabhängige Ladungsdichte gibt ein Maß für die Ladungsumverteilung innerhalb der Peierls-Kette. Die Ladungsdichte am Gitterplatz  $n$  ist proportional zu dem Diagonalelement der Dichtematrix  $\rho_{n,n}$ .

$$D_n(t) = \frac{-2|e|}{V} \rho_{n,n} \quad (2.48)$$

$V$  ist das Volumen einer Einheitszelle des Polymers. Im Falle von Trans-Polyacetylen ist  $V=18.8 \text{ \AA}^3$ .

Neben der ortsabhängigen Ladungsdichte (an jedem Gitterplatz) betrachten wir die makroskopische Polarisierung der Peierls-Kette, die die Zeitabhängigkeit des Dipolmoments angibt:

$$P(t) = -\frac{|e|}{V} \sum_n (na + u_n)(2\rho_{n,n} - 1) \quad (2.49)$$

Wie bereits erwähnt, untersucht man die Zeitabhängigkeit der Peierls-Kette, indem man zwei gekoppelte Differentialgleichungssysteme, eins für die Gitterauslenkungen  $u_n$  und das zweite für die Elemente der Dichtematrix, simultan löst. Technisch greift man dabei auf in der Mathematik bekannte Methoden zur Lösung von nichtlinearen Gleichungssystemen zurück. Man findet in der Literatur unterschiedliche Verfahren. Unter den in dieser Arbeit untersuchten Verfahren hat sich die Leapfrog-Methode als ungeeignet herausgestellt. Diese Methode, die in erster Ordnung in der Zeit, aber in zweiter Ordnung

im Ort Lösungen bietet, ist sehr zeitaufwendig und kann nur für extrem kleine Peierls-Ketten Verwendung finden. Eine weitere Methode, Suzukis “fractal path integral” Methode [Susuki, 1991] [Kuwabara and Ono, 1995] [DeRaedt, 1996], basiert auf einer approximativen Zerlegung des Exponentialoperators der Form  $\exp i\lambda(A + B)$  von nichtkommutierenden Operatoren  $A$  und  $B$ . In den zu lösenden Differentialgleichungssystemen repräsentieren die Operatoren  $A$  und  $B$  eine geeignete Zerlegung des System-Hamiltonians. Diese Methode ist zwar in vierter Ordnung effizienter und schneller, liefert aber über längere Zeiten keine genügend genauen Ergebnisse [Streitwolf, 1998]. Bei einem Zeitschritt von 10 as konnte man annehmbare Ergebnisse nur für Zeiten erzielen, die 300 fs nicht überschreiten. Aufgrund der Tatsache, dass auch langzeitliche Untersuchungen, im Pikosekundenbereich, durchgeführt werden sollten, bleibt diese Methode trotz ihres geringen Rechenaufwands ungeeignet. Die Berücksichtigung von höheren Ordnungen bzw. von kleineren Zeitschritten würde zwar die Genauigkeit dieser Methode erhöhen, sie würde dadurch allerdings zu langsam. Die dritte Möglichkeit, die sich zur Lösung des Gleichungssystems bietet, ist die Runge-Kutta Methode. In vierter Ordnung hat sie sich als recht effizient und schnell gezeigt. In dieser Arbeit wird daher ausschließlich diese Methode Verwendung finden.

Die Hauptfrage dieser Arbeit, ob eine Photoanregung von selbstlokalisierten Anregungen in Peierls-Ketten möglich ist, versuchen wir jetzt numerisch zu beantworten. Neben SSH-Parametern  $\alpha$ ,  $t_0$  und  $K$  kommen bei der optischen Anregung die Parameter des Laserpulses hinzu. Die Halbwertsbreite des Laserpulses erweist sich von geringem Einfluss auf die Solitonenentstehung. Die Intensität des Lasers zeigt eine Schwelle, unter der keine Bildung von Solitonen bzw. Polaronen möglich ist [Streitwolf, 1995]. Wir möchten diese Abhängigkeit nicht detailliert erklären und wählen eine Laserintensität, die oberhalb dieser Schwelle liegt, aber auch einem vernünftigen experimentell erreichbaren Wert entspricht. Die Feldstärke des Lasers legen wir daher auf  $I=0.03 \text{ V/\AA}$  fest.

Die Länge der Peierls-Kette spielt ebenfalls eine große Rolle. Dabei gibt es zwei Faktoren mit entgegengesetzter Wirkung. Zum einen müssen die Randeffekte möglichst gering gehalten werden, indem man eine lange Kette untersucht. Zum anderen steigt der Rechenaufwand mit zunehmender Kettenlänge exponentiell an. Ketten mit 140 bis maximal 200 Monomeren konnten noch bewältigt werden. Randeffekte, die auf bis zu zehn Monomeren an jedem Rand lokalisiert sind, haben dann keinen Einfluss auf die Physik,

die sich auf Ketten von mehr als 100 Monomeren abspielt. Auf der anderen Seite können Solitonen, wegen ihrer Breite von etwa zehn Monomeren, nicht auf extrem kurzen Ketten gebildet werden. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn mehrere Solitonen auf einer Kette entstehen.

Wir betrachten zunächst die Dynamik einer Peierls-Kette mit 140 Monomeren. Als Observable dienen der zeitabhängige Ordnungsparameter  $\phi_n$  und die räumlich gemittelte Ladungsdichte  $D_n$ . Außerdem wird die Zeitabhängigkeit des Energiespektrums und der Besetzungszahlen ausgewählter Zustände bestimmt.

Wie bereits erwähnt, spielt die Frequenz des anregenden Lasers eine entscheidende Rolle. Man kann dabei gezielt unterschiedliche Übergänge der Peierls-Kette optisch anregen. Der Einfluss der Laserfrequenz auf die Entstehung von Solitonpaaren wird im Abschnitt 2.5 behandelt. Hier sollen, ausgehend vom Grundzustand der Peierls-Kette, zwei Anregungsfälle diskutiert werden. Einmal soll subresonant, d.h. unterhalb der Peierls-Lücke, und einmal tief im Band angeregt werden. Festkörper sind, wenn man von Störstellen absieht, transparent bezüglich subresonanter optischer Anregungen. Bei Peierls-Systemen dagegen bilden sich Gap-Zustände und lassen sich optisch besetzen. Eine optische Anregung hoch im Band kann, auf der anderen Seite, heiße Elektronen erzeugen, die dann zum tiefsten Niveau des  $\pi^*$ -Bandes relaxieren, sodass auf diese Weise Solitonen erzeugt werden können.

### 2.3.3 Der Fall der subresonanten Anregung

Im Grundzustand beträgt die Peierls-Lücke einer Trans-Polyacetylen-Kette mit 140 Monomeren 1.321 eV. Wir untersuchen als erstes eine Anregung mit einem Laserpuls der Frequenz 1.02 eV. Diese Anregungsenergie reicht nicht aus, um ein Elektron-Loch-Paar zu erzeugen. Anders als bei starren Festkörpern erfährt das elektronische Spektrum von Peierls-Ketten infolge der Elektron-Phonon-Kopplung bei einer optischen Anregung eine sehr starke Verzerrung und dadurch können Solitonen bzw. Polaronen erzeugt werden.

Bei der subresonanten Anregung mit der Laserfrequenz von 1.02 eV wird optische Energie vom Laser auf die Peierls-Kette übertragen. Die Energieaufnahme beträgt 1.76 eV. Dabei wird, wie am Ordnungsparameter zu sehen ist, ein geladenes Soliton-Antisoliton-Paar erzeugt. Abbildung 2.11 zeigt das zeitliche Verhalten des zunächst in der Mitte der Kette gebildeten Paares. Das Soliton-Antisoliton-Paar läuft auseinander, wird am Rand der Kette re-

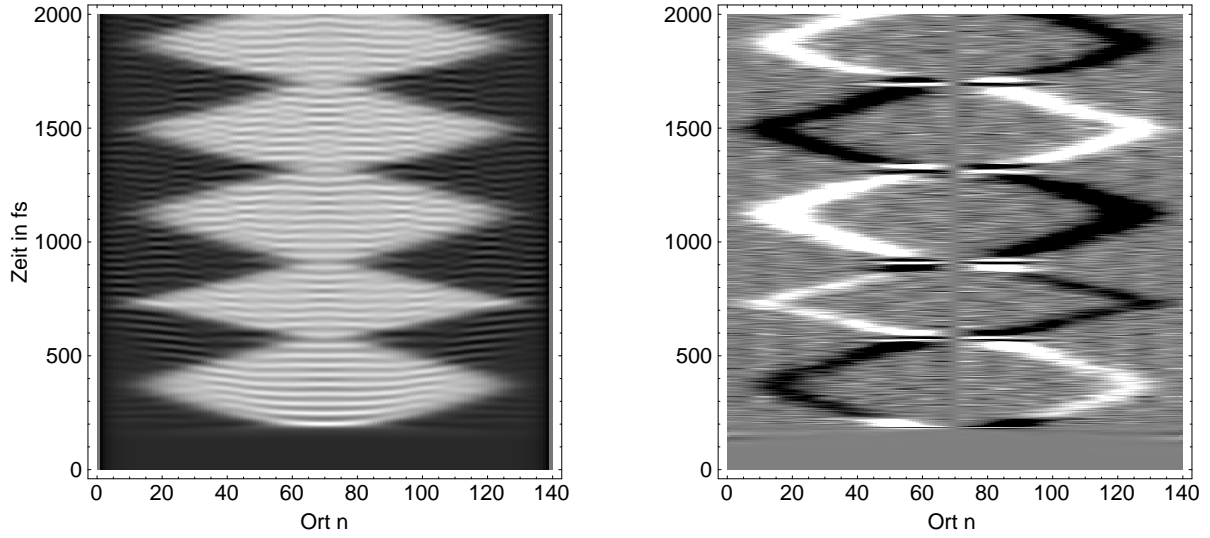


Abbildung 2.11: Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters und der Ladungsdichte bei einer Anregung von 1.02 eV.

flektiert und wechselwirkt schließlich beim erneuten Zusammentreffen. Die Art dieser Wechselwirkung kann man am zeitlichen Verlauf des Energiespektrums verstehen. Ein Soliton-Antisoliton-Paar entspricht den Niveaus  $k=70$  bzw.  $k=71$  im elektronischen Spektrum der Kette. Aus der Abbildung 2.12 sieht man, dass diese elektronischen Niveaus von dem  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Band abspalten. Aufgrund der Elektron-Loch-Symmetrie sind diese beiden Niveaus symmetrisch. Beim Auseinanderlaufen des Solitons und Antisolitons sind die beiden Midgap-Zustände entartet bei der Energie  $E=0$ . Durch das Zusammentreffen bzw. die Wechselwirkung der beiden Teilchen wird die zweifache Entartung aufgehoben und eine Aufspaltung des Niveaus bei  $E=0$  findet statt.

Unmittelbar nach der optischen Anregung, die bei  $t=150$  fs stattfindet, erfolgt eine elektronische Umbesetzung der beiden Midgap-Niveaus ( $k=70$  und  $k=71$ ). Bei  $t=0$  befindet sich die Kette im Grundzustand. Das solitonische Niveau ( $k=70$ ) ist vollständig besetzt und das antisolitonische Niveau ( $k=71$ ) vollkommen leer. Durch die optische Anregung wird das antisolitonische Niveau bis zu 60 % besetzt. Die Umbesetzung bleibt unverändert bis über 2 ps. Die tiefer bzw. höher liegenden Niveaus werden kaum angeregt. Diese Niveaus, die für die Entstehung von Brethern verantwortlich sind, oszillieren schwach mit der optischen Breather-Frequenz des Gitters.

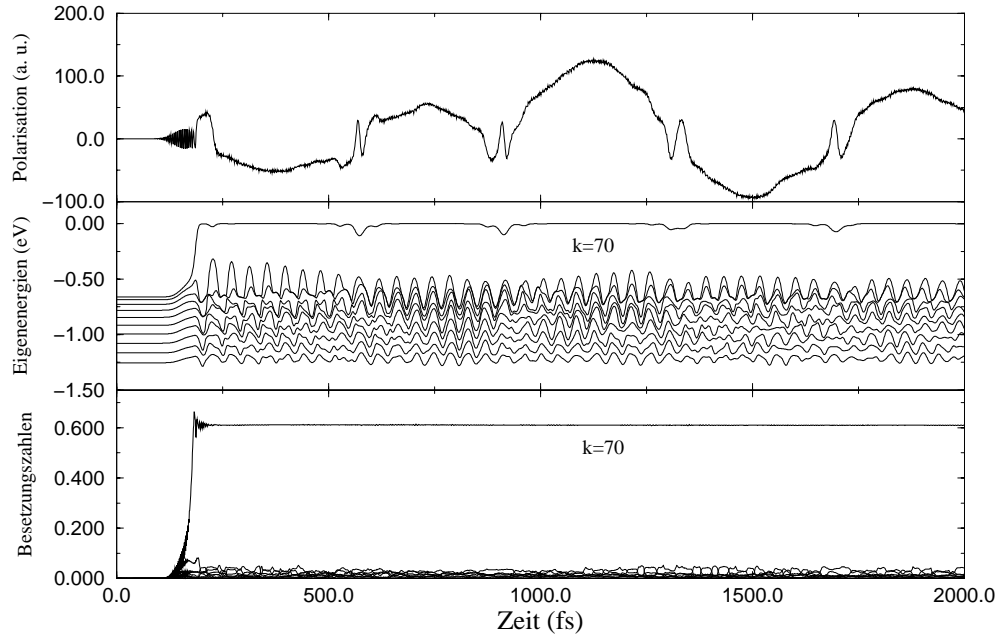


Abbildung 2.12: Zeitabhängigkeit vom Spektrum, Polarization und der Besetzungszahlen bei einer Anregung von 1.02 eV.

Die elektronische Umverteilung der Ladung, die durch das Auseinanderlaufen der geladenen Solitonen hervorgerufen wird, ist verbunden mit einem nicht verschwindenden zeitabhängigen Dipolmoment. Die makroskopische Polarisation der Kette hängt von dem Abstand zwischen dem Soliton und dem Antisoliton ab. Im Zeitintervall zwischen 200 und 600 fs hat die Polarisation einen negativen Wert. Bei  $t=600$  fs findet eine Wechselwirkung von Soliton und Antisoliton statt. Dies kann man an der Entstehung eines kleinen Minimums am zeitlichen Verlauf des solitonischen bzw. antisolitonischen Niveaus im Spektrum erkennen. Die Polarisation schwingt um den Nullpunkt mit einer Frequenz, die der Übergangsenergie zwischen dem solitonischen und dem antisolitonischen Zustand entspricht. In der Zeitdynamik der Ladungsdichte kann man gut erkennen, dass das Vorzeichen der makroskopischen Polarisation in direkter Verbindung steht mit der Position des Solitons bzw. des Antisolitons auf der Peierls-Kette. Dieses Ergebniss kann man analytisch im



Rahmen des in einem folgenden Kapitel zu untersuchenden Kontinuumsmodells bestätigen.

Um Solitonen auf einer Peierls-Kette bilden zu können, muss die von der Kette aufgenommene Energie höher sein als die Bildungsenergie eines Soliton-Antisoliton-Paares. Aus der zeitlichen Änderung der Gesamtenergie der Peierls-Kette kann man Auskunft über die von der Kette absorbierte optische Energie gewinnen. Diese liegt bei der subresonanten Anregungsenergie mit  $\Delta E_{tot} = 1.762$  eV deutlich höher als die Bildungsenergie des Soliton-Antisoliton-Paares  $2E_s = 0.84$  eV. Im Allgemeinen ist die Überschussenergie für die Bildung von Brethern verantwortlich. Das setzt allerdings voraus, dass die Breather-Niveaus angeregt werden, was bei der subresonanten Anregung nicht der Fall ist, wie durch die Zeitabhängigkeit des Energiespektrums bestätigt wird. In Abbildung 2.12 sind die energetischen Niveaus, die sich unterhalb des angeregten Soliton-Niveau ( $k=70$ ) befinden, nur schwach angeregt. Die Bildung und das “Überleben” des Soliton-Antisoliton-Paares ist durch sie also nicht gefährdet. Durch die Wechselwirkung der Solitonen mit den Brethern wird im Allgemeinen die Solitonendynamik gestört und im Extremfall das Soliton zerstört.

### 2.3.4 Die Anregung hoch im Band

Wie experimentell nachgewiesen wurde, ist eine direkte optische Anregung des solitonischen Zustandes möglich. Bei der subresonanten Anregung wurde dies nachgeprüft. Die ersten Arbeiten von Su, Schrieffer und Heeger [Su et al., 1979] [Su et al., 1980] [Su and Schrieffer, 1980] haben gezeigt, dass auch das Erzeugen von Elektron-Loch-Paaren die Bildung von Solitonen zur Folge hat. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten, wo Elektron-Loch-Paare in Trans-Polyacetylen “manuell” eingeführt wurden, haben wir sie hier optisch angeregt. Regt man nun mit einer Laserfrequenz von 2 eV an, so erfolgt keine direkte Solitonenbildung. Ausgehend vom Energiespektrum des Grundzustands entspricht die Energie von 2 eV einer Übergangsfrequenz zwischen den Energieniveaus  $k=64$  im  $\pi$ -Band und dem Niveau  $k=77$  im  $\pi^*$ -Band. In Abbildung 2.13 ist die Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters und der Ladungsdichte der Peierls-Kette mit 140 Monomeren bei einer Anregungsfrequenz von 2 eV dargestellt. Im Gegensatz zu dem Fall der subresonanten Anregung, wo die Solitonenbildung unmittelbar nach dem Laser erfolgte, bilden sich Solitonen hier erst nach einer Zeitspanne von etwa 150 fs. Auffallend ist auch die Bildung von starken Brethern, die bei einer subresonanten Anre-

gung fehlten. Vergleicht man die von der Kette absorbierte Energie in beiden Fällen, so ist die Überschussenergie, die für die Bildung von Brethern verantwortlich ist, bei der Anregung mit der Frequenz von 2 eV viel höher. Die

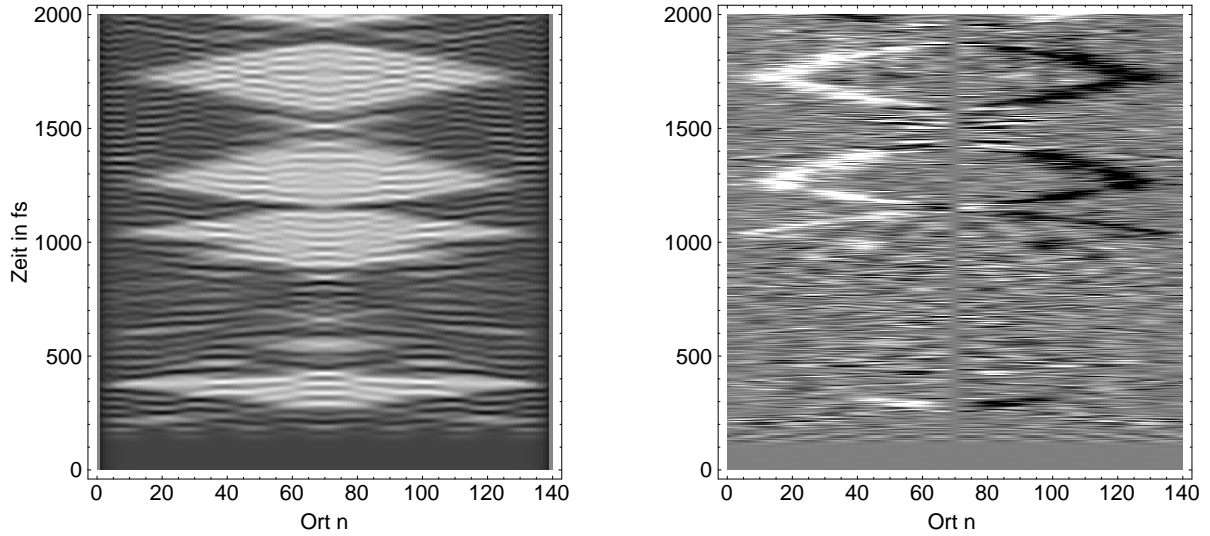


Abbildung 2.13: Ordnungsparameter und Ladungsdichte bei einer Anregung von 2 eV.

Bildung von Brethern hat die Zerstörung des Soliton-Antisoliton-Paares zur Folge. Wie im Falle der direkten Anregung läuft das Solitonpaar auseinander, wird vom Rand reflektiert, wird allerdings nach dem Zusammentreffen durch Stöße mit den energiereichen Brethern zerstört. Bei 900 fs bildet sich erneut ein “spätes” Solitonpaar, das über mehr als eine Pikosekunde stabil bleibt.

Es stellt sich nun die Frage, wie die optische Anregung hoch im Band die Bildung von Solitonen in Trans-Polyacetylen hervorruft. Abbildung 2.14 zeigt die Zeitabhängigkeit des instantanen Energiespektrums, der Besetzungszahlen und der makroskopischen Polarisation bei der Anregung mit einer Frequenz von 2 eV. Am Energiespektrum erkennt man, dass sich das solitonische Niveau erst 150 fs nach der Anregung vom  $\pi$ -Band abkoppelt. Während des Laserpulses werden die Bretherniveaus stark angehoben. Dies erklärt die hohe aufgenommene Energie der Peierls-Kette. Erst ab einer Pikosekunde verlieren die Brether Energie an das Solitonpaar, das ungestört weiterbestehen kann. Die Zeitabhängigkeit der Besetzungszahlen gibt Auskunft über die Bildung der “späten” Solitonen. Aus Abbildung 2.14 ist zu erkennen,

dass das solitonische Niveau ( $k=70$ ) nicht direkt angeregt wird. Unmittelbar nach dem Auftreffen des Lasers wird das Niveau  $k=64$  in das Niveau  $k=77$  im  $\pi^*$ -Band angeregt. Im Spektrum ist zu erkennen, dass sich eine energetische Lücke zwischen dem Niveau  $k=64$  und den tiefliegenden Niveaus im  $\pi$ -Band gebildet hat, d.h. es werden sieben Niveaus an der  $\pi$ -Bandkante angehoben. Nach nur 30 bis 40 fs geht die gesamte Anregung auf das solitonische Niveau über. In der Literatur ist dieser Effekt als “Dynamischer Peierls Effekt” bekannt [Mele, 1982a] [Mele, 1982b]. Mele untersuchte die Relaxation heißer Elektronen, die “manuell” erzeugt wurden, und stellte fest, dass bei Anregung des  $n$ -ten Niveaus auf der Peierls-Kette stehende Wellen entstehen mit der Wellenlänge  $\lambda_n = Na/n - 1$ . Er erklärte damit die Änderung der Form des in früheren experimentellen Arbeiten gemessenen Ramanspektrums [Harada et al., 1978] [Kuzmany, 1980]. Aufgrund der energetischen

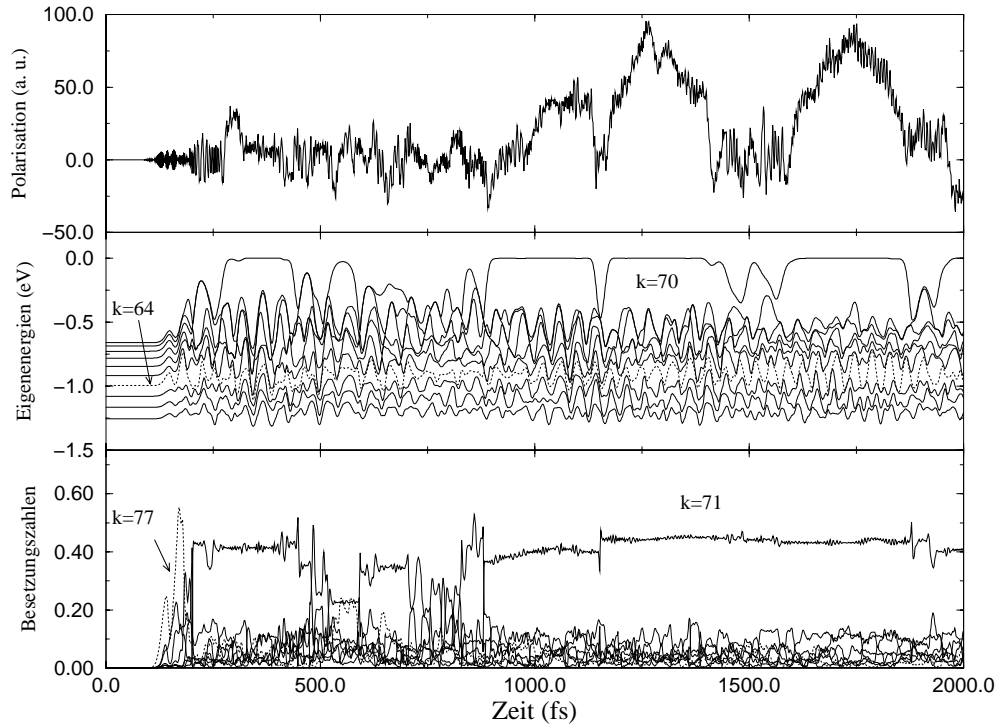


Abbildung 2.14: Zeitabhängigkeit von Spektrum, Polarisation und Besetzungszahlen bei einer Anregung von 2 eV.

Breite des Laserpulses und der starken Deformation des Energiespektrums erfolgt durch die Relaxation eine Überlagerung stehender Wellen mit unterschiedlichen Frequenzen. Das Resultat ist eine Überlagerung von mehreren Brethern mit unterschiedlichen Frequenzen, die schließlich die Zerstörung des Soliton-Antisoliton-Paares bewirken.

An dem zeitlichen Verlauf der makroskopischen Polarisierung der Peierls-Kette kann man Aussagen über die Ladungsumverteilung entlang der Peierls-Kette machen. Vor der optischen Anregung ist die Polarisierung null, da das Gesamtsystem neutral ist und keine Ladungsumverteilung im Grundzustand vorlag. Unmittelbar nach der Anregung entsteht kein großes Dipolmoment. In dieser Zeitspanne findet keine starke Intraketten-Ladungsumverteilung statt. Erst nach der Relaxation durch den dynamischen Peierls-Effekt kommt es zu einer Ladungsmobilität und zu einer größeren Polarisierung. Die Bildung des geladenen Solitonpaares und seine Beweglichkeit erlauben erst die räumliche Trennung der Ladungen auf der Kette und somit die Bildung eines Dipolmomentes. Wie im Falle der subresonanten Anregung schwingt die Polarisierung mit einer Frequenz, die der Übergangsenergie zwischen den Gap-Zuständen des Soliton-Antisoliton-Paares entspricht.

### 2.3.5 Die gemischten Gap-Zustände: Phasenübergang Polaron Soliton-Antisoliton-Paar

Die optische Anregung von Solitonen in Trans-Polyacetylen ist verbunden mit der Bildung solitonischer Niveaus in der Mitte der Peierls-Lücke. Die Zeitabhängigkeit der Besetzungszahlen der instantanen Eigenenergien der Peierls-Kette zeigt, dass sich erst bei einer Mischung der beiden Midgap-Zustände Solitonen bilden. Die Untersuchung solcher gemischten Gapzustände ist daher von Interesse. An der makroskopischen Polarisierung ist es auch leicht zu ersehen, dass ihre Oszillationsperiode bzw. die Wechselwirkung zwischen dem Soliton und dem Antisoliton in direktem Zusammenhang steht mit der Zeitabhängigkeit der Lage der gemischten Gapzustände. Bei der simulierten optischen Anregung mit einem ultrakurzen Laserpuls wird allerdings die Dynamik solcher gemischten Gapzustände durch Stöße mit den ebenfalls erzeugten Brethern gestört. Um nun das Verhalten solcher Zustände genauer untersuchen zu können, sollen sie auf einer isolierten Peierls-Kette ohne zusätzliche Störungen auf kontrollierte Art und Weise erzeugt werden. Im Grundzustand einer neutralen Trans-Polyacetylen-Kette existieren keine ge-

gemischten Gap-Zustände. Um die ungestörte Dynamik der gemischten Gap-Zustände zu untersuchen, wird ein Zustand präpariert, der solche enthält. Die gemischten Gap-Zustände werden aus den beiden Eigenzuständen gebildet, die an die Peierls-Lücke angrenzen, d.h. den tiefsten bzw. den höchsten Zustand im  $\pi^*$ - bzw.  $\pi$ -Band:

$$\begin{aligned}\psi_n^-(t=0) &= \alpha_d \phi_{n,N/2} - \alpha_o \phi_{n,N/2+1} \\ \psi_n^+(t=0) &= \alpha_o \phi_{n,N/2} + \alpha_d \phi_{n,N/2+1}\end{aligned}\tag{2.50}$$

$\phi_{n,k}$  sind die elektronischen Eigenfunktionen, die aus der Diagonalisierung der Hamilton-Matrix gewonnen werden.  $\alpha_d$  ist der Mischparameter. Aus der Normierung der elektronischen Wellenfunktionen folgt:

$$\alpha_d^2 + \alpha_o^2 = 1\tag{2.51}$$

Die gemischten Gap-Zustände entsprechen einer Art bonding- und antibonding-Zustand. Bei  $\alpha_d = 1$  ( $\alpha_o=0$ ) liegt trivialerweise keine Mischung der beiden Gap-Zustände vor und die Peierls-Kette befindet sich in dem bekannten solitonfreien Grundzustand. Man kann die Konfiguration minimaler Gesamtenergie der Peierls-Kette in Abhängigkeit vom Mischparameter  $\alpha_d$  bestimmen. Abbildung 2.15 zeigt den Ordnungsparameter einer Peierls-Kette mit 160 Monomeren für verschiedene Werte des Mischparameters.  $\alpha_d$  läuft von 0.1, mit hoch besetztem antibonding-Zustand, bis 1.0, wo keine Mischung stattfindet. Bei einem Mischparameter von 1 bekommt man den Grundzustand einer dimerisierten Kette mit einem über die gesamte Kette konstanten Ordnungsparameter. Nimmt der Mischparameter ab, so entsteht zunächst ein gebundenes Soliton-Antisoliton-Paar, ein Polaron, dessen Breite mit zunehmender Mischung zunimmt. Auch die Amplitude des Polarons, die ein Maß für die Stärke der lokalen Verzerrung ist, nimmt zu. Es existiert nun ein kritischer Wert des Mischparameters, über dem eine vollkommen andere Konfiguration vorliegt. Dort findet eine räumliche Trennung des Polarons in ein nichtwechselwirkendes Soliton-Antisoliton-Paar statt. Der kritische Wert  $\alpha_d^c$  zwischen den beiden Phasen liegt nahe bei  $1/\sqrt{2}$ . Bei diesem Mischparameter sind die beiden Zustände, der bonding- und der antibonding-Zustand, gleich stark besetzt. Kleinere Werte des Mischparameters bedeuten eine stärkere Population des antibonding-Zustands und damit die Entstehung von getrennten Soliton-Antisoliton-Paaren.

Eine genauere Untersuchung dieses Phasenübergangs erfolgt, indem man die

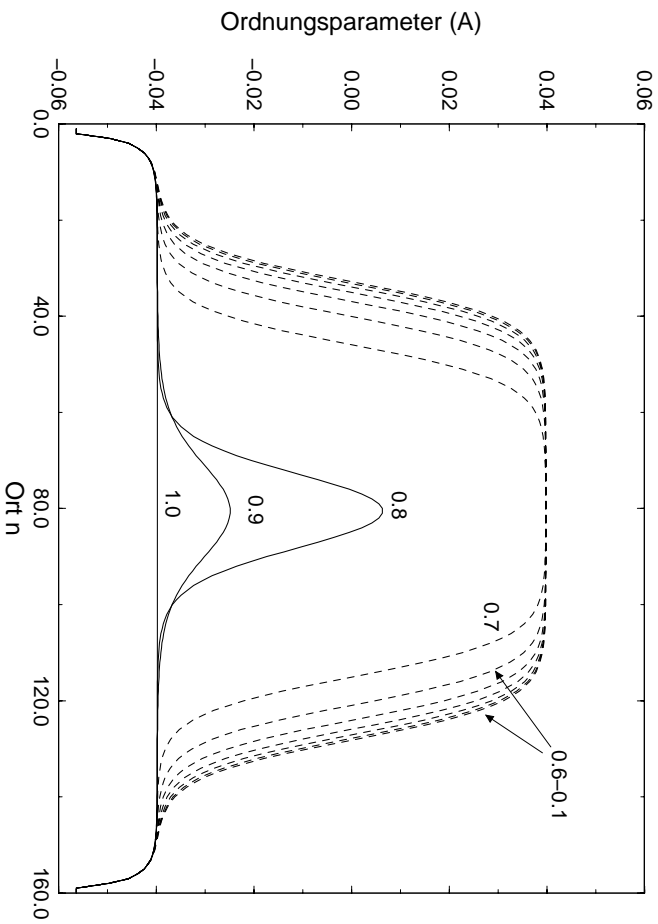


Abbildung 2.15: Ordnungsparameter einer Peierls-Kette mit 160 Monomeren bei unterschiedlichen Mischungsstärken der Gap-Zustände.

Gesamtenergie der Peierls-Kette in Abhängigkeit vom Mischparameter bestimmt. Das Ergebnis ist auf Abbildung 2.16 dargestellt. Neben der Gesamtenergie der Kette gibt die Lage der Gap-Zustände Auskunft über die Existenz und die Art der Solitonpaare. Im trivialen Fall einer solitonfreien dimerisierten Kette liegt der oberste Gap-Zustand an der  $\pi^*$ -Bandkante und bildet damit die Peierls-Lücke. Der Zustand liegt bei 0.66 eV, was einer Peierls-Lücke von 1.32 eV entspricht. Mit zunehmender Mischung der Gap-Zustände schiebt sich das solitonische Niveau in die Lücke und auf der Kette bildet sich ein gebundenes Soliton-Antisoliton-Paar. Unterhalb des kritischen Werts  $\alpha_d^c$  stabilisiert sich das solitonische Niveau in der Gap-Mitte. Die bei-

den Zustände sind nun entartet. Das Polaron wird dann zu einem räumlich getrennten nichtwechselwirkenden Soliton-Antisoliton-Paar

Die Gesamtenergie der Kette wächst im polaronischen Bereich mit zuneh-

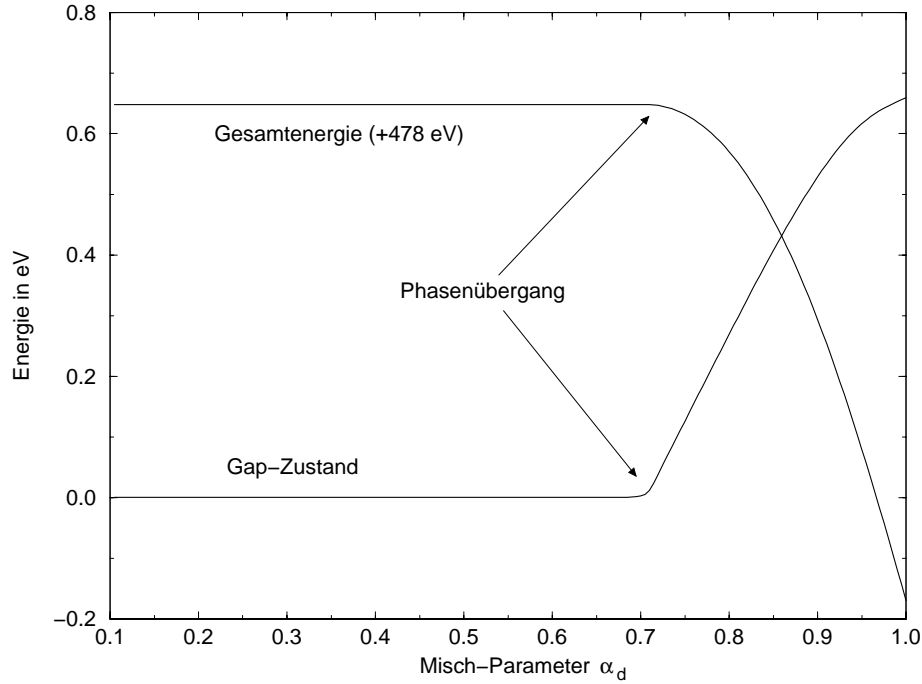


Abbildung 2.16: Gap-Zustand und Gesamtenergie beim Phasenübergang: Polaron, getrenntes Soliton-Antisoliton-Paar.

mender Mischung der Gap-Zustände an. Dort bildet sich das Polaron, das durch die starke Wechselwirkung des Solitons und Antisolitons räumlich lokalisiert bleibt. Der bonding-Zustand ist in diesem Bereich am stärksten besetzt. Unterhalb von  $\alpha_d = 1/\sqrt{2}$  hängt die Gesamtenergie nicht mehr so stark von der Mischungsstärke ab. Dort ist der antibonding-Zustand stärker besetzt und damit liegt ein getrenntes Soliton-Antisoliton-Paar vor. Genauere Untersuchungen zur Abhängigkeit der Gesamtenergie von dem Mischparameter [Streitwolf, 1998] zeigen, dass es sich bei  $\alpha_d = 1/\sqrt{2}$  um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt. Dies soll in dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden.

Das Verhalten der Peierls-Kette im Grundzustand nach einer optischen Anregung mit einem Laserpuls zeigte die Existenz von Polaronen als auch von räumlich getrennten Solitonpaaren. Um deren Verhalten näher zu betrachten, wird nun die Dynamik gemischter Gap-Zustände untersucht. Wir verwenden eine Peierls-Kette mit 200 Monomeren. Der Mischparameter betrage 0.8. Damit erhält man eine Gitterkonfiguration mit einem Polaron auf der Kette. Da diese Konfiguration zu einem Energieminimum gehört, würde die Zeitdynamik trivialerweise keine Änderung der Kettenkonfiguration ergeben. Ändert man jedoch den Mischparameter, so wird das Solitonpaar gestört. Verringert man den Mischparameter auf den Wert von 0.75, so wird der antibonding-Zustand stärker besetzt. Abbildung 2.17 zeigt den zeitlichen Verlauf des Ordnungsparameters der Peierls-Kette über 1500 fs. Das ursprünglich gebundene Solitonpaar fängt an, aufgrund der Überbevölkerung des antibonding-Zustandes auseinander zu laufen. Beide Werte des Mischparameters liegen oberhalb des kritischen Wertes, sodass die Solitonen nur als Polaronen und nicht als getrennte Solitonpaare zu finden sind. Die Dynamik ergibt ein pulsierendes Verhalten des Polarons. Durch die Erhöhung der Besetzung des antibonding-Zustandes findet eine Abstoßung der beiden Teilchen statt. Bei einem Mischparameter  $\alpha_d = 0.75$  bleibt allerdings das Soliton-Antisoliton-Paar gebunden und so kommt es zu der Pulsation.

Das pulsierende Verhalten erkennt man auch an dem instantanen Energiespektrum und an der makroskopischen Polarisierung in Abbildung 2.18. Die Besetzungszahlen bleiben zeitunabhängig. Die Population des Anfangszustandes, bei der der untere Gap-Zustand stärker besetzt ist als der obere, bleibt unverändert. Im Gegensatz dazu pulsiert das instantane Energiespektrum mit der gleichen Frequenz wie der Ordnungsparameter. Bei der Anfangskonfiguration ( $t=0$ ) hat sich das Gap-Niveau vom  $\pi$ -Band abgekoppelt, was auf die Bildung des Polarons deutet. Die beiden Gap-Niveaus nähern sich und die Schwingungsfrequenz der Polarisierung ist dementsprechend verschwindend klein. Fängt das Polaron an zu pulsieren, so schwingen die beiden Gap-Niveaus mit der gleichen Frequenz. Dementsprechend ändert sich die Schwingungsfrequenz der Polarisierung der Kette. Auch in diesem Fall besteht eine direkte Beziehung zwischen der Übergangsenergie der beiden Gap-Zustände und der Schwingungsfrequenz der makroskopischen Polarisierung. Die tief- bzw. hochliegenden Niveaus werden kaum angeregt, und somit war eine breather-freie Bildung von Polaronen gewährleistet.

Bei der optischen Anregung mit dem Laserpuls wird ein Solitonpaar auf der Peierls-Kette erzeugt. Im zeitlichen Verlauf nimmt das Solitonpaar beide



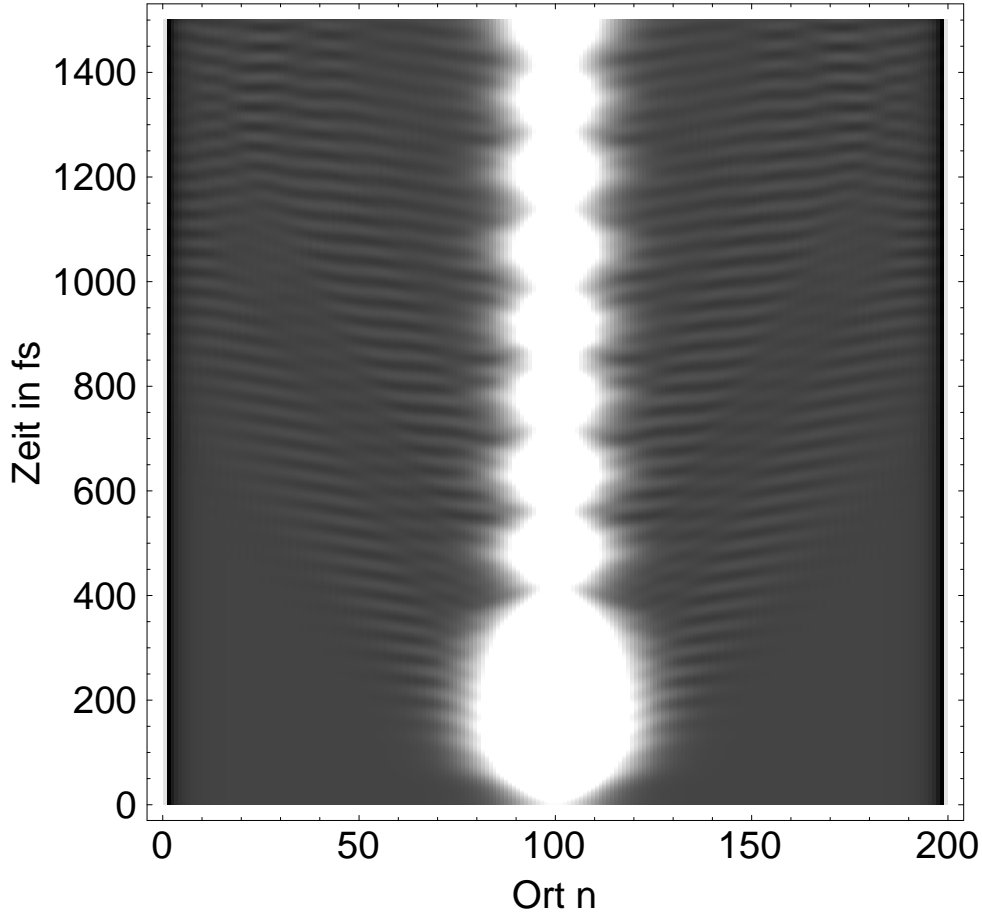


Abbildung 2.17: Die Zeitdynamik einer Peierls-Kette mit 200 Monomeren nach Änderung der Mischungsstärke der Gap-Zustände.

Formen an. Sowohl das Polaron als auch getrennte Solitonen sind vertreten. Bei der Erzeugung des Polarons unmittelbar nach der Anregung, wie es bei der subresonanten Anregung der Fall war, werden gemischte Gap-Zustände gebildet. Ihre Zeitabhängigkeit deutet auf eine stark variierende Mischung der beiden Gap-Zustände hin. Die Mischungsstärke durchläuft die beiden Phasen, und somit ist der Übergang vom Polaron in getrennte Solitonpaare und umgekehrt möglich.

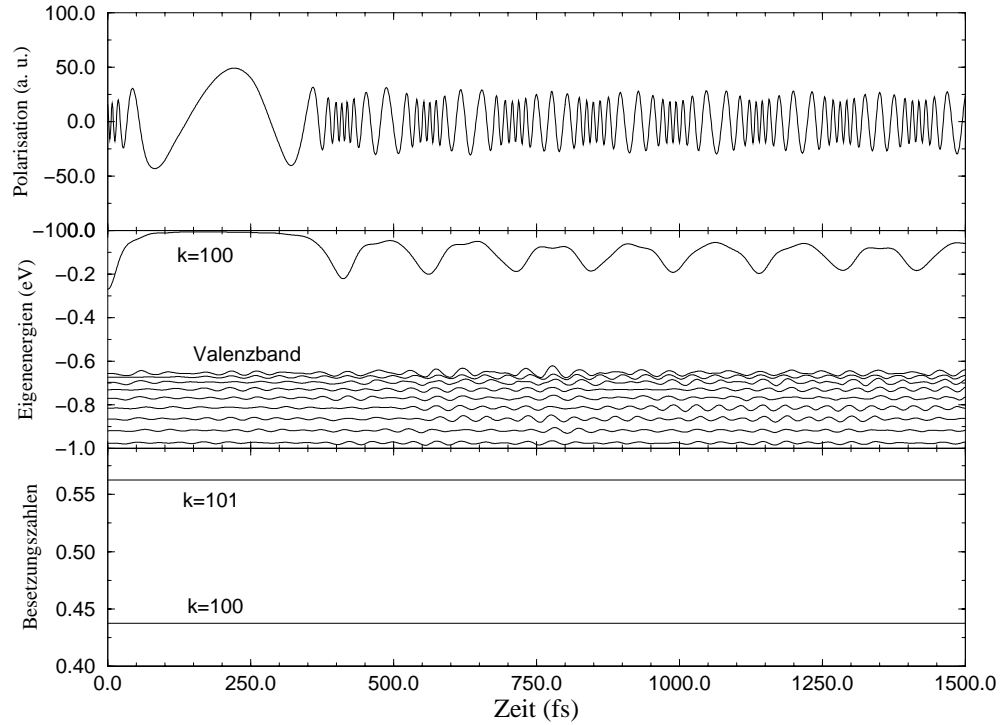


Abbildung 2.18: Besetzungszahlen, instantanes Energiespektrum und die makroskopische Polarisation bei der Dynamik gemischter Gap-Zuständen.

## 2.4 Analytische Lösung: Das Kontinuumsmodell

Im Rahmen des Su-Schrieffer-Heeger-Modells wurde der Grundzustand und die Dynamik endlicher Peierls-Ketten untersucht. Das Kontinuumsmodell ist ein von Takayama, Lin-Liu und Maki abgeleitetes Modell, das im Limes schwacher Elektron-Phonon-Kopplung Verwendung findet

[Takayama et al., 1980] [Campell, 1984] [Kivelson et al., 1982]. Das Modell ist für die Beschreibung von unendlich langen Peierls-Ketten geeignet. Im Rahmen des diskreten SSH-Modells wurde die Peierls-Kette mit Hilfe eines Index  $n$  beschrieben, der die Gitteratome abzählt. Dabei wurden Größen

wie die Auslenkungen  $u_n$  für das Gitter und die Wellenfunktionen  $\psi_k(n)$  bzw. die Dichtematrixelemente  $\rho_{n,n'}$  zur Beschreibung des elektronischen Systems verwendet. Im Kontinuumsmodell hängen diese Größen von einer kontinuierlichen Ortsvariable  $x$  ab. Durch die Dimerisierung der Peierls-Kette sind die beiden Größen, Gitterauslenkungen und Wellenfunktionen alternierende Funktionen der Ortsvariable  $x$ . Zur besseren Beschreibung des Peierls-Systems sind allerdings glatte Funktionen von Vorteil. Die elektronischen Wellenfunktionen zerlegt man daher in zwei unabhängige Anteile. Der erste Anteil beschreibt die geradzahigen Atomrümpfe und der zweite die ungeraden. Dadurch bekommt man zwei glatte Komponenten der Wellenfunktionen. Auch die Gitterauslenkung wird in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil separiert. In diesem Bild wird der lokale Wert der Dimerisierung, der im Rahmen des diskreten SSH-Modells an jedem Monomer  $n$  anzugeben war, durch ein Skalarfeld  $\Delta(x)$  ersetzt, der dem antisymmetrischen Anteil der Auslenkung entspricht. Diese kontinuierliche glatte Funktion wird in der Literatur auch als Gap-Parameter bezeichnet. Man kann das Kontinuumsmodell und seinen Gültigkeitsbereich durch ein einfaches Bild der Bandstruktur des Peierls-Systems darstellen. Ausgehend von der Cosinus-förmigen Bandstruktur von Trans-Polyacetylen wird der Energieverlauf näherungsweise um die Peierls-Lücke linearisiert. Diese Linearisierung ist gerechtfertigt für Elektronen, die sich in der Nähe der Fermi-Energie befinden. Bei Elektronen, deren  $k$ -Werte von dem Fermi-Wellenvektor stark abweichen, ist der Fehler durch die Linearisierung zwar groß, sie spielen aber für die physikalischen Eigenschaften des Systems kaum eine Rolle. Die durch die Linearisierung gewonnene Bandstruktur zeigt Abbildung 2.19. Zwei kontinuierliche Energie-Zweige werden gebildet. Ein rechts laufender Zweig ( $j = 1$ ) ist durch die vom Wellenvektor linear abhängige Energie gegeben,  $E_k = \hbar v_F(k - k_F)$ .  $k_F$  bzw.  $v_F$  bezeichnet den Fermi-Wellenvektor bzw. die Fermi-Geschwindigkeit. Analog dazu verläuft der links laufende Zweig ( $j = -1$ ) mit der Beziehung  $E_k = -\hbar v_F(k - k_F)$ . Wie oben erwähnt wurde, kann die elektronische Wellenfunktion als zweikomponentiges Feld  $\phi_s(x)$  betrachtet werden.  $[\phi_s^\dagger(x)]_j$  erzeugt ein Elektron mit dem Spin  $s$  am  $j$ -ten Zweig. Die Dimerisierung kann man als Mischung der beiden Komponenten der Wellenfunktion  $\phi_s(x)$  am Wellenvektor  $2k_F$  auffassen. Hier findet eine Elektron-Streuung von einer Seite der Fermi-Fläche zur anderen statt. Dadurch wird ein Minimum der Systemenergie erreicht.

Ohne den Versuch zu unternehmen, das Kontinuumsmodell vollständig abzuleiten, werden wir an dieser Stelle die Grundzüge des Kontinuumsmodells

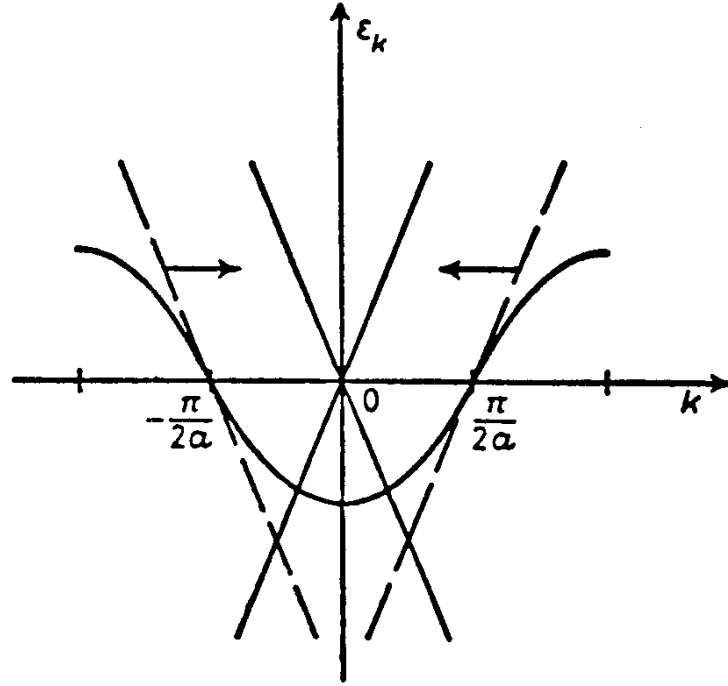


Abbildung 2.19: Die transformierte Bandstruktur eines Peierls-Systems im TLM-Kontinuummodell.

vorstellen und einen Vergleich zu dem diskreten SSH-Modell versuchen. Als Ausgangspunkt soll der TLM-Hamiltonian betrachtet werden [Takayama et al., 1980] [Streitwolf, 1995]:

$$H^{TLM} = 2at_0(-i\frac{\partial}{\partial x})\sigma_1 - \Delta(x)\sigma_2 \quad (2.52)$$

Hierbei sind  $\sigma_i$  die Pauli-Matrizen.  $\Delta(x)$  ist der ortsabhängige Gap-Parameter. Ähnlich zur BCS-Theorie der Supraleitung genügt der Gap-Parameter einer selbstkonsistenten Gap-Gleichung:

$$\Delta(x) = 2\pi at_0 \lambda \sum_k f_k \phi_k^\dagger(x) \sigma_2 \phi_k(x) \quad (2.53)$$

$\lambda$  ist die dimensionslose Elektron-Phonon-Kopplungskonstante:

$$\lambda = \frac{4\alpha^2}{\pi t_0 K} \quad (2.54)$$

$f_k$  bezeichnet die Besetzung der elektronischen Niveaus. Hier wird nur die Halbbandfüllung betrachtet. Das  $\pi$ -Band ist voll besetzt und das  $\pi^*$ -Band ist leer. Nur bei dieser Besetzung gilt die Linearisierung der Bandstruktur um die Peierls-Lücke. Das Eigenwertproblem lässt sich allgemein schreiben:

$$H\phi_k(x) = \epsilon_k\phi_k(x) \quad (2.55)$$

Der Hamiltonian ist durch Gleichung 2.52 gegeben. Die Gap-Gleichung und die Eigenwertgleichung bilden das Gleichungssystem zur Beschreibung des Peierls-Systems im Kontinuumsmodell. Unter den speziellen Lösungen dieses Gleichungssystems sind die solitonische und die polaronische Lösungen zu nennen. Die solitonische bzw. antisolitonische Lösung im TLM-Modell lässt sich durch den Verlauf des Gap-Parameters ausdrücken:

$$\Delta(x) = \pm\Delta_0 \tanh(\kappa x) \quad \Delta_0 = 2akt_0 \quad (2.56)$$

Das positive bzw. negative Vorzeichen beschreibt die solitonische bzw. antisolitonische Lösung bei  $E=0$ .  $\kappa$  ist die inverse Solitonenbreite. Die zugehörigen zweikomponentigen Wellenfunktionen sind:

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{\kappa}{2}} \begin{pmatrix} \text{sech}\kappa x \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Soliton} \quad (2.57)$$

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{\kappa}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \text{sech}\kappa x \end{pmatrix} \quad \text{Antisoliton} \quad (2.58)$$

Neben den einzelnen Solitonen bzw. Antisolitonen kann man gebundene Solitonpaare bzw. Polaronen im Rahmen des TLM-Modells beschreiben. Der Verlauf des Gap-Parameters ist für eine eindimensionale, unendlich lange Kette mit einem Polaron gegeben durch [Brazovskii and Kirova, 1981b]:

$$\Delta(x) = \Delta_0 - 2at_0\kappa[\tanh\kappa(x+x_0) - \tanh\kappa(x-x_0)] \quad (2.59)$$

Hierbei ist  $2x_0$  der Abstand zwischen dem Soliton und dem Antisoliton. Beide Verzerrungen haben die gleiche räumliche Breite  $1/\kappa$ .  $\Delta_0$  ist der Wert des Gap-Parameters im Falle einer idealen dimerisierten Kette. Das gebundene Soliton-Antisoliton-Paar ist, wie auch im SSH-Modell, mit der Existenz von einem bonding- und einem antibonding-Zustand verbunden. Die Eigenwerte sind gegeben durch:

$$\epsilon_p^\pm = \pm\sqrt{\Delta_0^2 - (2at_0\kappa)^2} \quad (2.60)$$

Hierbei entspricht das Minuszeichen der Energie des bonding-, das Pluszeichen der Energie des antibonding-Zustands. Die zugehörigen Wellenfunktionen sind:

$$\phi^{\pm}(x) = \frac{\sqrt{\kappa}}{2} \begin{pmatrix} \text{sech}\kappa(x - x_0) \\ \mp i \text{sech}\kappa(x + x_0) \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

Wir suchen nun nach Kriterien für die Existenz getrennter Solitonpaare und Polaronen auf unendlich langen Peierls-Ketten. Die Untersuchungen im Rah-

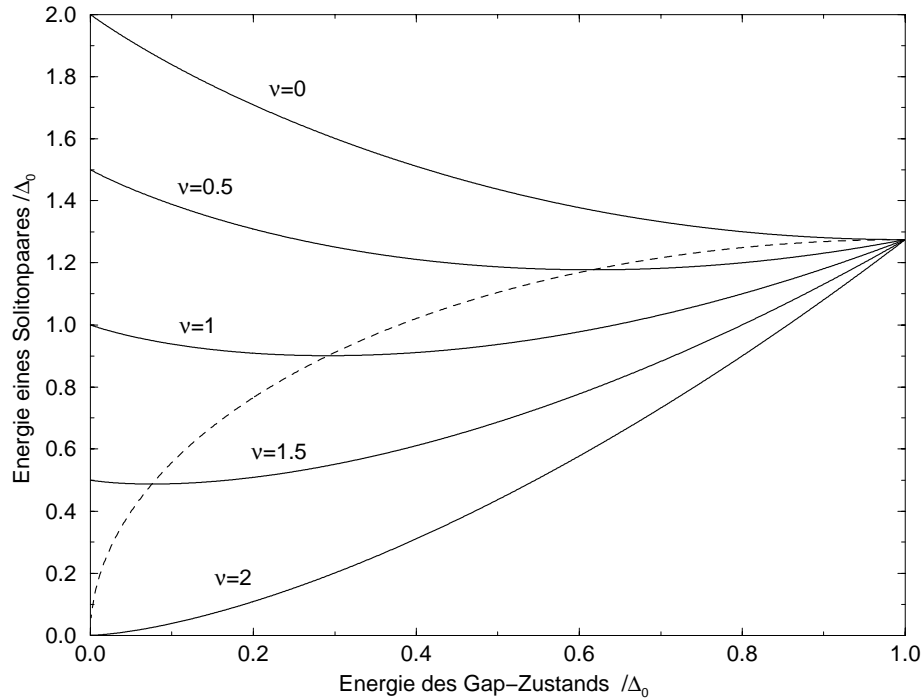


Abbildung 2.20: Energie eines Solitonpaares in Abhängigkeit von der Gap-Energie für verschiedene Besetzungsdifferenzen der Gap-Zustände im Kontinuumsmodell. Nach [Streitwolf, 1998].

men des SSH-Modells zeigten die wichtige Rolle der Besetzung der Gap-Zustände für die Solitonenbildung. Das Kontinuumsmodell bietet nun die Möglichkeit einer analytischen Untersuchung zur Stabilität der Polaronen und getrennten Solitonpaaren. Der Ausgangspunkt ist die Bestimmung der

freien Energie des Systems [Brazovskii and Kirova, 1981b]. Diese hängt von zwei Parametern,  $\Delta_0$  und  $\epsilon_p$  ab, und soll bezüglich diesen minimiert werden. Eine dritte wichtige Größe ist die Besetzungsdifferenz der beiden Gap-Zustände  $\nu = \nu_- - \nu_+$ . Mit  $\nu_-$  bzw.  $\nu_+$  wird die Besetzung des tieferen bzw. höheren Gap-Zustands bezeichnet. Für einen festen Wert der Besetzungsdifferenz kann man nun die freie Energie nach der Größe  $\Delta_0$  ableiten. Man bekommt die durchgezogenen Linien in Abbildung 2.20. Sie geben bei fester Besetzungsdifferenz die Abhängigkeit der Solitonenenergie von der Gap-Energie  $\epsilon_p$  an. Für jede Besetzungsdifferenz kann man nun die Energie des Solitonpaares bei minimaler Energie bestimmen, indem man die freie Energie nach dem zweiten Parameter  $\epsilon_p$  ableitet. Man bekommt für die Solitonpaar-Energie:

$$\epsilon_p = \Delta_0 \sin \frac{\pi\nu}{4} \quad (2.62)$$

Diese Gleichung ist durch die gestrichelte Kurve in Abbildung 2.20 gegeben. Der Extremfall  $\nu = 2$  entspricht der trivialen Konfiguration, bei der das bonding-Niveau voll besetzt und das antibonding-Niveau leer ist. Dies ist der Fall einer idealen dimerisierten Kette ohne Mischung der Gap-Zustände. Im Limes  $\nu = 0$  sind die beiden Gap-Zustände gleich stark besetzt, und das Polaron zerfällt in ein getrenntes Solitonpaar. Dieses Ergebnis ist in vollem Einklang mit den numerischen Rechnungen im Rahmen des diskreten SSH-Modells.

Analog zum SSH-Modell kann man neben dem Grundzustand auch die Dynamik der gemischten Gap-Zustände im Kontinuumsmodell analytisch untersuchen. Auch hier unterscheidet man zwischen den Bewegungsgleichungen für das Gitter und für das elektronische System. Die Dynamik des Gitters ist durch die Bewegungsgleichung des Gap-Parameters gegeben. Die  $P_z$ -Elektronen werden durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben. An dieser Stelle wird erneut von der mean-field-Approximation Gebrauch gemacht.

$$\frac{\ddot{\Delta}(x, t)}{\omega_0^2} = -\Delta(x, t) + 2\pi a t_0 \lambda \sum_k f_k \psi_k^\dagger(x, t) \sigma_2 \psi_k(x, t) \quad (2.63)$$

$$i\hbar \dot{\psi}_k(x, t) = \left[ 2at_0 \left( -i \frac{\partial}{\partial x} \right) \sigma_1 - \Delta(x, t) \sigma_2 \right] \psi_k(x, t) \quad (2.64)$$

Wie beim SSH-Modell handelt sich hier um ein gekoppeltes Gleichungssystem, das simultan gelöst werden muss. Die Mischung der Gap-Zustände erfolgt analog zum SSH-Modell. Durch einen Mischparameter, der aber in diesem Fall zeitabhängig ist, mischt man nun die beiden instantanen Gap-Zustände  $\phi^\pm(t)$ . Alle anderen Wellenfunktionen gleichen den instantanen Eigenfunktionen des TLM-Hamiltonians  $\phi(x, t)$ .

$$\psi^-(x, t) = \alpha_d(t)\phi^-(t) - \alpha_o(t)\phi^+(t) \quad (2.65)$$

$$\psi^+(x, t) = \alpha_o^*(t)\phi^-(t) + \alpha_d^*(t)\phi^+(t) \quad (2.66)$$

Das Minus- bzw. Pluszeichen bezeichnet das untere bzw. das obere Gap-Niveau. Für alle Zeiten gilt die Normierungsbedingung:

$$|\alpha_d(t)|^2 + |\alpha_o(t)|^2 = 1 \quad (2.67)$$

Die Besetzungsdifferenz der beiden Gap-Zuständen  $\nu(t)$  kann in Abhängigkeit des Mischparameters angegeben werden.

$$\nu(t) = 2(f_- - f_+)(2|\alpha_d(t)|^2 - 1) \quad (2.68)$$

$f_\pm$  sind die Anfangsbesetzungen der Gap-Niveaus. Im Grundzustand einer neutralen Kette beträgt die Besetzungsdifferenz 2. Eine Photoanregung mischt die Gap-Zustände und die Besetzungsdifferenz kann jeden beliebigen Wert zwischen -2 und 2 annehmen.

Für das Gleichungssystem (Gleichungen 2.63, 2.64) existiert eine triviale, aber exakte Lösung der Bewegungsgleichungen der Dynamik mit zeitlich konstantem Gap-Parameter. Die instantanen Eigenfunktionen der Gap-Zuständen  $\phi^\pm$  sind zeitunabhängig. Die Zeitabhängigkeit des Systems steckt allein in dem Mischparameter:

$$\alpha_d(t) = \alpha_d^0 \exp\left(\frac{i}{\hbar}\epsilon_p t\right) \quad (2.69)$$

$$\alpha_o(t) = \alpha_o^0 \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\epsilon_p t\right) \quad (2.70)$$

$\alpha_d^0$  bzw.  $\alpha_o^0$  sind die Anfangsmischwerte bei  $t=0$ .  $\epsilon_p$  ist die Energie des Gap-Niveaus gegeben durch Gleichung 2.62. Da die Zeitabhängigkeit explizit nur im Exponentialfaktor vorkommt, ist die Normierungsbedingung (Gleichung 2.67) für alle Zeiten gültig.



Die Mischung der Gap-Zustände ist verbunden mit einem nicht verschwindenden Dipolmoment der Peierls-Kette. Dieses lässt sich wie folgt schreiben:

$$d_e(t) = 2e \sum_k f_k \int dx \psi_k^\dagger(x, t) x \psi_k(x, t) \quad (2.71)$$

Setzt man nun die Werte der Wellenfunktionen  $\psi_k(x, t)$  ein und nutzt man die Parität der instantanen Eigenfunktionen  $\phi(x)$ , so bekommt man für das Dipolmoment den folgenden Ausdruck:

$$d_e(t) = -4ex_0 \Re \left[ \alpha_d^0 \alpha_o^0 \exp \left( -\frac{i}{\hbar} 2\epsilon_p t \right) \right] \quad (2.72)$$

Das Dipolmoment verschwindet, wenn  $\alpha_d = 1$  ist, da dann  $\alpha_o = 0$  ist. Die Kette befindet sich im dimerisierten solitonenfreien Grundzustand. Für gemischte Gap-Zustände schwingt das Dipolmoment mit einer Frequenz  $2\epsilon_p/\hbar$ , die der Übergangsenergie zwischen den Gap-Niveaus entspricht. Die numerischen Rechnungen an endlichen Ketten im Rahmen des SSH-Modells zeigten das gleiche zeitliche Verhalten des Dipolmoments ( Abbildungen 2.12 und 2.14). Die makroskopische Polarisation schwingt hierbei mit der Übergangsenergie der beiden Gap-Niveaus.

Dass die Bewegungsgleichungen eines Peierls-Systems analytisch lösbar sind, ist als eine der Stärken des Kontinuumsmodells aufzufassen. Es besitzt allerdings auch Nachteile. Das Energie-Spektrum im Kontinuumsmodell ist nach unten unbeschränkt und muss daher künstlich abgeschnitten werden. Die Teilchenzahl im System wäre sonst nicht erhalten. Außerdem werden die akustischen Moden des Gitters in der Kontinuumsversion des SSH-Modells nicht berücksichtigt. Sie gehen durch Vernachlässigung von Termen der Größenordnung von  $a/\xi$  verloren. Hierbei ist  $\xi$  die elektronische Korrelationslänge und wird durch  $\xi = \hbar v_F/\Delta$  gegeben. Nur Freiheitsgrade der optischen Phononen werden durch den Gap-Parameter  $\Delta(x)$  repräsentiert. Trotz allem ist das Kontinuumsmodell eine gute Approximation zur Beschreibung wichtiger optischer und elektronischer Eigenschaften von Polyacetylen.

## 2.5 Energieaufnahme der Trans-Polyacetylen-Kette

In vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass durch Laserpulse selbstlokalisierte Anregungen auf Peierls-Systemen wie Trans-Polyacetylen erzeugt

werden können. Sowohl bei der subresonanten Anregung als auch bei solcher, die hoch im Band stattfand, wurden Solitonpaare erzeugt. Hier sollen jetzt die Bedingungen für die Entstehung von Solitonen untersucht werden. Neben den Parametern des reinen SSH-Modells spielen die Parameter des anregenden Laserpulses eine entscheidende Rolle für die Solitonenbildung. Zwei Beispiele für die Abhängigkeit von der Laserfrequenz wurden schon in den Abschnitten 2.3.3 und 2.3.4 untersucht. Die Auswahl dieser Energiewerte war dabei nicht willkürlich. Vielmehr waren die Stellen unter dem Gesichtspunkt gewählt, dass sich Solitonen auf der Kette bilden. Wir sind nun an der Abhängigkeit der Solitonenbildung von der Laserfrequenz interessiert. Hierbei wird die Feldstärke des Laserpulses auf einen Wert festgesetzt, der sich oberhalb der früher erwähnten Grenze befindet [Streitwolf, 1995], nämlich bei  $I=0.03 \text{ V/\AA}$ . Die Halbwertsbreite des Laserpulses wird auf 30 fs konstant gehalten. Im Folgenden wird untersucht, für welche Laserfrequenz sich Solitonen bilden. Dabei stellt sich die Schwierigkeit heraus, auf welche Art und Weise man die Bildung der Solitonen überprüfen soll. Es ist inzwischen einsichtig, dass man an der Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters bzw. der Ladungsdichte der Kette Solitonen und Polaronen am besten lokalisieren kann. Möchte man dies nun bei mehreren Werten der Laserfrequenz überprüfen, so ist diese Darstellung nicht mehr praktikabel. Eine alternative Größe, die durch ihre Zeitunabhängigkeit geeignet ist, ist die Energie, die von der Peierls-Kette aus dem Laserpuls aufgenommen wird. Diese Größe stellt auch ein Maß für die Solitonenbildung dar. Die Bildungsenergie von Solitonen wurde im Kontinuumsmodell für unendlich lange Ketten ausgerechnet. Trotz der Tatsache, dass wir hier endliche Ketten untersuchen, bleibt dieser Wert eine gute Näherung für die realistische längenabhängige Bildungsenergie der Solitonen auf endlichen Ketten.

Da die Gesamtenergie des Systems nach Abklingen des Laserpulses konstant bleibt, berechnen wir die Energie, die nach 350 fs von der Peierls-Kette aufgenommen wurde. Dies geschieht bei fester Intensität und Halbwertsbreite des Lasers in Abhängigkeit von der Laserfrequenz. Für eine Peierls-Kette mit 40 Monomeren wird die aufgenommene Energie für Energiewerte in einem Intervall von 0.6 bis 3.0 eV berechnet. Man erkennt in Abbildung 2.21, dass in diesem Energieintervall mehrere resonante Übergänge stattfinden. Die vertikalen Linien stellen die direkten elektronischen Übergänge im Grundzustand dar. Die indirekten Übergänge spielen wegen ihren schwachen Oszillatorstärken eine geringere Rolle und werden daher nicht mitberücksichtigt. So gibt beispielsweise  $S_0$ , das Gap, den Übergang zwischen dem höchsten

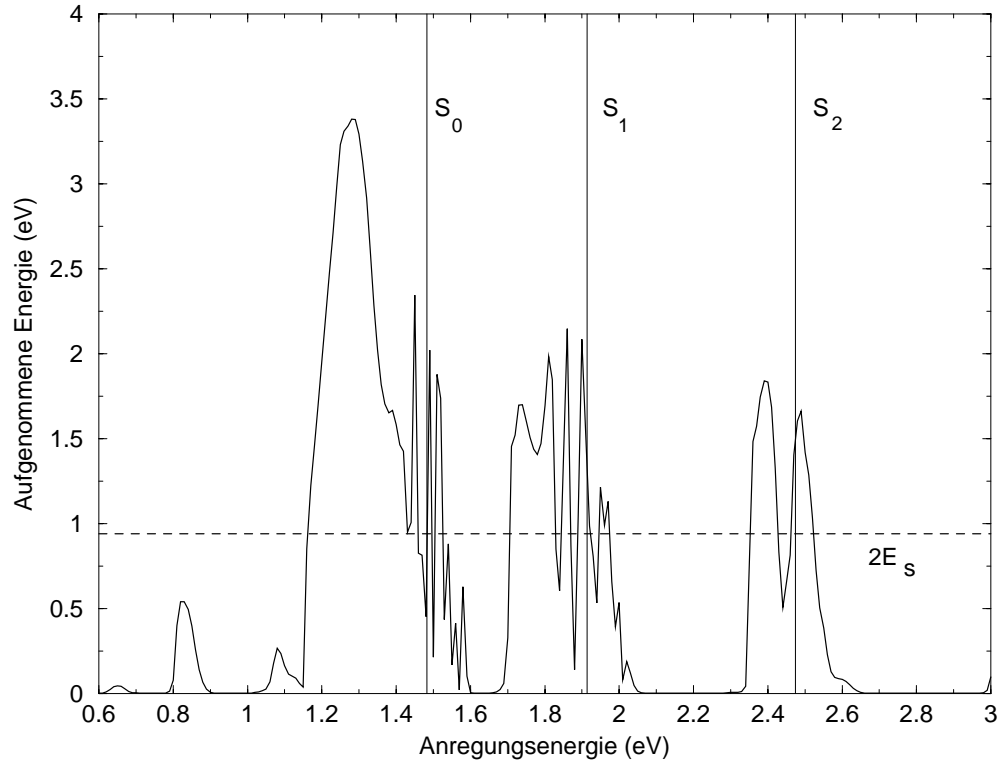


Abbildung 2.21: Numerische Absorption spektral dargestellt für eine Trans-Polyacetylen-Kette mit 40 Monomeren.

Niveau im  $\pi$ -Band zu dem tiefsten im  $\pi^*$ -Band, an. Unterhalb dieser Energie findet man einen breiten "Peak" mit einer aufgenommenen Energie, die bis zu 3.5 eV reicht. An jedem weiteren Übergang folgt ein Peak, allerdings mit immer kleiner werdender Amplitude. Je tiefer man ins Band geht, desto kleiner wird die aufgenommene Energie des entsprechenden Übergangs. Auffallend sind die schnellen Oszillationen, die diese Maxima begleiten. Sie sind bei den höheren Übergängen weniger ausgeprägt. Diese Tatsache kann man wie folgt verstehen. Aus der Bandstruktur des Grundzustandes kann man entnehmen, dass der energetische Abstand zwischen zwei benachbarten Niveaus umso größer wird, je höher man sich im Band befindet. Bei

einer Anregung nahe der Peierls-Lücke, etwa am  $S_0$ -Übergang, werden daher mehr Niveaus angeregt als bei der Anregung hoch im Band. Man sieht eine kohärente Überlagerung der angeregten Übergänge, deren Anzahl von einem Übergang zum nächsten kleiner wird. In Abbildung 2.21 macht sich noch ein zweiter Effekt bemerkbar. Die Maxima liegen nicht genau auf den resonanten Übergängen, sondern sind zu kleineren Energien verschoben. Diese Verschiebung ist darauf zurückzuführen, dass die Eigenwerte durch die Anregung in Richtung Gap-Mitte verschoben werden. Wie schon früher erklärt wurde, ist diese Verzerrung auf die Eindimensionalität des Systems und auf die starke Elektron-Phonon-Kopplung zurückzuführen. Auch dieser Effekt ist beim  $S_0$ -Übergang maximal und wird von einem Übergang zum nächsten schwächer. Je tiefer das Niveau im  $\pi$ -Band liegt, desto weniger spürt es von der energetischen Verzerrung. Im Bereich zwischen den resonanten Peaks ist die aufgenommene Energie verschwindend klein. Hier findet keine Anregung statt, und die Kette ist für solche Frequenzen transparent.

Um nun die Frage nach der Solitonenbildung zu beantworten, schätzen wir die Bildungsenergie eines Solitons in Polyacetylen ab. Die Abschätzung findet im Rahmen des im letzten Abschnitt eingeführten Kontinuumsmodells statt. Die Bildungsenergie eines Solitons auf einer unendlich langen Kette beträgt  $E_s = 2\Delta/\pi$ . Für eine Kette mit 40 Monomeren ist die Peierls-Lücke  $2\Delta = 1.483$  eV und die Bildungsenergie eines Solitons 0.47 eV. Da wir eine Kette mit gerader Anzahl von Monomeren untersuchen, können Solitonen nur paarweise erzeugt werden. Die Energie für ein Solitonpaar wäre dann bei  $2E_s = 0.94$  eV. Es müsste eigentlich an dieser Stelle zwischen einem gebundenen und einem getrennten Solitonpaar unterschieden werden. Die Bindungsenergie eines Polarons ist jedoch gering und kann vernachlässigt werden. Vergleicht man nun diese abgeschätzte Bildungsenergie eines Solitonpaares mit der von der Kette aufgenommenen Energie, so bekommt man qualitativ die Bereiche der Anregungsenergie, in denen Solitonen durch Photoanregung entstehen können. Liegt die aufgenommene Energie jedoch unterhalb der gestrichelten Linie in Abbildung 2.21, so kann keine Solitonenbildung stattfinden. Dies kann mit Hilfe des zeitabhängigen Ordnungsparameters bei der jeweiligen Anregungsenergie bestätigt werden. Man kann allgemein behaupten, dass Solitonen um die resonanten Übergänge entstehen. Um den  $S_0$ -Übergang ist die aufgenommene Energie jedoch so groß, dass neben den Solitonen auch Breather erzeugt werden, die wiederum, wie es im Abschnitt 2.3.4 der Fall war, die Dynamik der Solitonen stören.

Wir haben die gleiche Untersuchung auch mit einer längeren Kette von 140

Monomeren durchgeführt. Bei einer solchen Peierls-Kette sind die Energieniveaus im Grundzustand sehr viel dichter als bei der Kette mit 40 Monomeren. Aus diesem Grund erwarten wir eine stärkere Überlagerung der Niveaus bei einem Anregungspuls mit der gleichen Halbwertsbreite. In ei-

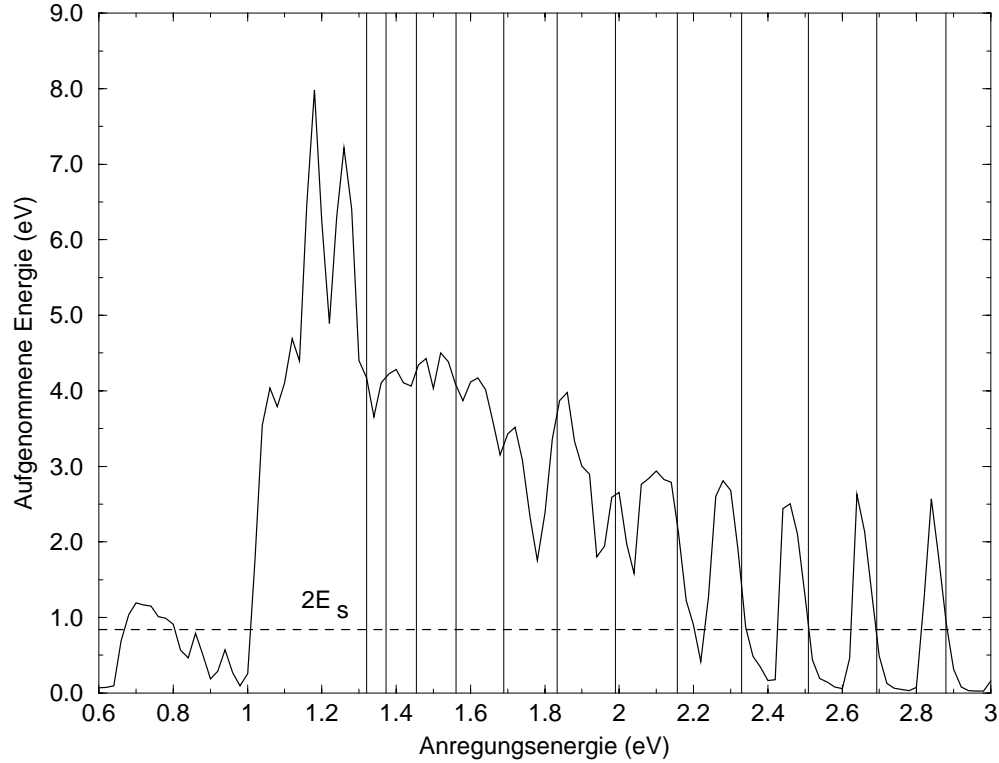


Abbildung 2.22: Die aufgenommene Energie einer Trans-Polyacetylen-Kette mit 140 Monomeren.

nem Bereich der Anregungsfrequenz von 0.6 bis 3.0 eV finden 12 elektronische Übergänge statt. Abbildung 2.22 zeigt die numerische Absorption für diesen Fall. Im Gegensatz zu der kürzeren Kette bekommt man einen stark verbreiterten Peak, der vom ersten Übergang,  $S_0$ , bis fast zum sechsten reicht. Die aufgenommene Energie erreicht einen maximalen Wert von 8 eV. Im Gegensatz zu der kürzeren Kette wird die Überschussenergie nicht nur für

Breather verwendet. Es kann mehr als ein Solitonpaar erzeugt werden, da die Peierls-Kette lang genug ist, um eine größere Zahl an Solitonen aufzunehmen. Der zeitliche Verlauf des Ordnungsparameters bestätigt diese Aussage. Es entstehen tatsächlich mehrere Solitonpaare, die untereinander wechselwirken. Eine genauere Untersuchung der Solitonendichte in Abhängigkeit von der Kettenlänge wird hier nicht weiterverfolgt. Es besteht jedoch die Tendenz, dass längere Ketten eine größere Anzahl an Solitonen bilden. Während der breite “Peak” auf die Überlagerung von mehreren angeregten Niveaus zurückzuführen ist, kann man ab dem siebten Niveau selektive Anregungen beobachten. Dort entstehen auch Minima, wo die Energieaufnahme der Kette verschwindet. Die Verschiebung der “Peaks” nach kleineren Frequenzen ist auch hier zu beobachten. Sie wird wiederum für höhere Übergänge kleiner. Dies gilt ebenfalls für die Amplituden der Peaks. Hier treffen die gleichen Argumente wie bei kürzeren Peierls-Ketten zu. Die abgeschätzte Bildungsenergie eines Solitonpaares ändert sich nur geringfügig. Bei einer Peierls-Lücke von 1.321 eV beträgt sie 0.84 eV. Es ist auch zu beobachten, dass für Anregungsenergien, bei denen die von der Kette aufgenommene Energie oberhalb dieser Schwelle liegt, Solitonpaare erzeugt werden.

Zusammenfassend lässt sich bemerken, dass bei endlichen Peierls-Ketten Solitonen entstehen, wenn man etwas unterhalb der direkten Übergänge anregt. Dabei ist es wichtig, zwischen den Übergängen nahe der Peierls-Lücke zu unterscheiden und denen, die sich tief im Band befinden. An der Peierls-Lücke ist die Tendenz zur Solitonenerzeugung maximal, wird aber durch die ebenfalls erzeugten Breather gestört. Tief im Band werden die Übergänge selektiver angeregt. Hier findet der dynamische Peierls-Effekt statt. Dieser erlaubt die Relaxation von mehreren erzeugten Solitonpaaren zu einem einzigen Solitonpaar oder Polaron auf der Kette. Dies ist allerdings nur auf langen Peierls-Ketten möglich.

# Kapitel 3

## Das System zweier gekoppelter Peierls-Ketten

### 3.1 Modellbildung für die Interketten-Kopplung

Bisher haben wir Polymere, insbesondere Polyacetylen, als eindimensionale Kette behandelt. Optische Eigenschaften, der Peierls-Effekt oder auch die optische Phononfrequenz, wurden erfolgreich beschrieben. Dafür wurden sowohl das diskrete SSH-Modell als auch das Kontinuumsmodell verwendet. Die Eindimensionalität der Modelle war durch die technische Möglichkeit zur Herstellung hochorientierter Polymerproben gerechtfertigt. Die theoretisch erzielten Resultate reichen jedoch nicht aus, um einen quantitativen Vergleich mit den experimentellen Daten durchführen zu können.

In diesem Kapitel soll zwar kein Versuch gestartet werden, einen direkten Vergleich mit dem Experiment zu führen, wir wollen jedoch das diskrete SSH-Modell erweitern, um den Einfluss benachbarter Peierls-Ketten zu untersuchen. Der Einfluss der Interketten-Kopplung in Polymeren rief in der Literatur eine Reihe von Diskussionen hervor. Das in Trans-Polyacetylen instabile Bipolaron zerfällt z.B aufgrund der Interketten-Kopplung nicht mehr in ein Solitonpaar [Blackman and Sabra, 1990]. Durch diese Kopplung wird auch das “Confinement” eines Polarons auf einer Peierls-Kette verstärkt [Baeriswyl and Maki, 1983].

Zur Untersuchung des Einflusses der Interketten-Kopplung verwenden wir ein System mit zwei Peierls-Ketten. Dabei ist die Art der Wechselwirkung festzulegen. In den meisten früheren Arbeiten wurde die Interketten-

Kopplung als Elektron-Transfer von einer Kette zu der anderen simuliert [Baeriswyl and Maki, 1988] [Kuwabara et al., 1997]. In einer späteren Arbeit [Xie, 1996] wurde zusätzlich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen auf den beiden Ketten berücksichtigt. Ein Versuch zur Beschreibung von Zwei-Ketten-Systemen mit Hilfe des Kontinuumsmodells wurde von Fesser im Rahmen einer anisotropen Feldtheorie unternommen [Fesser, 1988]. Er fand heraus, dass sich das solitonische Niveau, das sich im Falle einer isolierten Kette in der Mitte der Peierls-Lücke befindet, durch die Interketten-Kopplung zu einem breiten Band aufspaltet. Außerdem ist die Peierls-Lücke kleiner geworden. In einer Arbeit von Shuai [Shuai and Brédas, 1995] wurde im Kontinuumsmodell zusätzlich zu dem Hopping-Term die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Ketten betrachtet. Dabei wurde die Bindungsenergie eines über die beiden Ketten gebundenen Polaron-Paares bestimmt.

Als Interketten-Wechselwirkung wird im Allgemeinen die Hopping-Wechselwirkung verwendet. Im Grundzustand unterscheidet man zwei mögliche Konfigurationen der beiden Ketten. Bei der matched-Konfiguration stehen die Einfach- bzw. die Doppelbindungen der beiden Ketten einander gegenüber, während bei der mismatched-Konfiguration die Einfachbindungen der einen Kette den Doppelbindungen der anderen gegenüber liegen. Es stellt sich

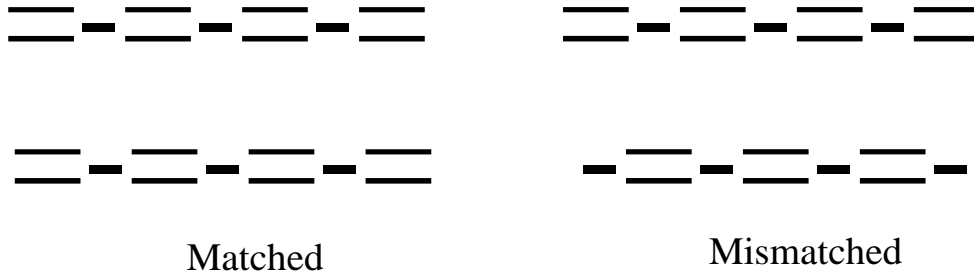


Abbildung 3.1: Die zwei möglichen Konfigurationen eines Systems mit zwei Peierls-Ketten, schematisch dargestellt.

nun die Frage, bei welcher Konfiguration das Zwei-Ketten-System die minimale Energie hat. Diese Frage hat in den letzten Jahren zu einigen Diskussionen Anlass gegeben. Experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der dreidimensionalen Struktur von Polyacetylen mittels Röntgen-Beugung



zeigten eine matched-Konfiguration der Ketten [Kahlert et al., 1987]. Die ersten theoretischen Arbeiten zur Bestimmung des Grundzustandes zweier gekoppelter Peierls-Ketten zeigten allerdings, dass beide Konfigurationen möglich sind, da sie energetisch entartet sind [Baughman and Moss, 1982] [Stafström, 1985]. Erst die Hinzunahme der Coulomb-Wechselwirkung führte zur Aufhebung der Entartung und ergab die matched-Konfiguration des Systems [Jeyadev, 1983].

In diesem Kapitel wird, basierend auf dem SSH-Modell, die Interketten-Kopplung durch ein Transferintegral  $t_p$  beschrieben. Das zu betrachtende System besteht aus zwei endlichen identischen Peierls-Ketten mit  $N$  Monomeren.

$$H^{SSH} = \sum_{j,n,s} (-t_0 + \alpha(u_{j,n+1} - u_{j,n})(C_{j,n+1,s}^\dagger C_{j,n,s} + C_{j,n,s}^\dagger C_{j,n+1,s})) (3.1) \\ + \sum_{j,n} \frac{P_{j,n}^2}{2M} + \frac{K}{2} \sum_{j,n} (u_{j,n+1} - u_{j,n})^2 + H_{int}$$

$j=1,2$  stellt hierbei den Kettenindex dar.  $u_{j,n}$  ist der Auslenkungsoperator des  $n$ -ten Atoms auf der Kette  $j$  und  $P_{j,n}$  dessen kanonisch konjugierter Impulsoperator.  $C_{j,n,s}^\dagger$  und  $C_{j,n,s}$  sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eines  $P_z$ -Elektrons auf dem Gitterplatz  $n$  der Kette  $j$  mit dem Spin  $s$ . Die SSH-Parameter wählen wir für die beiden Ketten wie im Fall der isolierten Kette. Bei der Interketten-Kopplung  $H_{int}$  beschränken wir uns auf die tight-binding-Wechselwirkung:

$$H_{int} = - \sum_n t_p(n) (C_{1,n}^\dagger C_{2,n} + C_{2,n}^\dagger C_{1,n}) \quad (3.2)$$

Die Coulomb-Effekte werden vernachlässigt. Sie sind zwischen den beiden Ketten um eine Größenordnung kleiner als die des elektronischen Transfers [Baeriswyl and Maki, 1983]. Die Kopplungsstärke  $t_p(n)$  ist zunächst vom Ort abhängig. In den früheren Arbeiten wurde die Kopplungsstärke allerdings konstant gehalten. Dies führte zu einer mismatched-Konfiguration des Zweiketten-Systems im Gegensatz zum Experiment. Baeriswyl und Maki gingen von einem Transfer-Integral der Form [Baeriswyl and Maki, 1988]

$$t_p(n) = t_1 + (-1)^n t_2 \quad (3.3)$$

aus. Dadurch wird das Transfer-Integral zu einer alternierenden Funktion des Orts  $n$ . Mit diesem Ansatz folgte die experimentell nachgewiesene matched-Konfiguration, unter der Bedingung  $t_2 > t_1$ .

In unserer Arbeit wird ein konstanter Wert der Kopplungsstärke verwendet. Wir können zeigen, dass für endliche realistische Kettenlängen auch ohne alternierendes Transfer-Integral der Grundzustand in der matched-Konfiguration vorliegt.

## 3.2 Unterschiedliche Konfigurationen des Grundzustandes

Basierend auf dem Hamiltonian eines Zwei-Ketten-Systems (Gleichungen 3.1 und 3.2) wird nun der Grundzustand des gesamten wechselwirkenden Systems numerisch bestimmt. Dies erfolgt, analog zu dem Fall der isolierten Kette, auf eine iterative Art und Weise. Die Hamiltonmatrix der beiden Ketten unter Berücksichtigung der Interketten-Kopplung lautet:

$$h_{n,n'} = \begin{pmatrix} h_{k,l}^1 & t_p I \\ t_p I & h_{k,l}^2 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

$n$  und  $n'$  durchlaufen hier die Werte von 1 bis  $2N$ , wenn  $N$  die Anzahl der Monomere auf jeder Kette ist.  $h_{k,l}^j$  ist die Hamiltonmatrix der  $j$ -ten Kette, wobei  $k$  und  $l$  Werte von 1 bis  $N$  annehmen können.  $t_p$  ist die Kopplungsstärke zwischen den beiden Ketten und  $I$  ist die  $N$ -dimensionale Einheitsmatrix. Ohne optische Anregung kann die Hamiltonmatrix wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} h_{n,n-1} = h_{n-1,n} &= -t_0 + \alpha(u_n - u_{n-1}) & n = 2, \dots, 2N \\ h_{n,n+N} = h_{n+N,n} &= t_p & n = 1, \dots, N \\ h_{n,n'} &= 0 & \text{sonst} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Auch in diesem Fall werden feste Ketten-Enden als Randbedingungen verwendet:

$$u_1 = u_N = u_{N+1} = u_{2N} = 0 \quad (3.6)$$

In Gleichung 3.5 bedeuten die ersten  $N$  Werte des Vektors  $u_n$  die Auslenkungen der Atome der ersten Kette, die letzten  $N$  Werte die der zweiten Kette. Analog zur isolierten Kette berechnet man nun die Gesamtenergie des Systems aus:

$$E_{tot} = -4t_0 \left( \sum_{n=2}^N \Re \rho_{n,n-1} + \sum_{n=N+2}^{2N} \Re \rho_{n,n-1} \right) + 4 \left( \sum_{n=2}^N \alpha(u_n - u_{n-1}) \Re \rho_{n,n-1} \right)$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{n=N+2}^{2N} \alpha(u_n - u_{n-1}) \Re \rho_{n,n-1} \Big) + \frac{K}{2} \left( \sum_{n=2}^N (u_n - u_{n-1})^2 + \sum_{n=N+2}^{2N} (u_n - u_{n-1})^2 \right) \\
& - 4t_p \sum_{n=1}^N \Re \rho_{n+N,n}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Der letzte Term der Gleichung gibt die durch die Interketten-Kopplung hervorgerufene Energieabsenkung des Systems an. Den Grundzustand des gesamten Systems bestimmt man analog zu der isolierten Kette, indem man die Gesamtenergie nach den Auslenkungen  $u_n$  minimiert. Dabei bekommt man ein lineares Gleichungssystem für die Gitterauslenkungen der beiden Peierls-Ketten. Wiederum wird das Iterationsverfahren so lange durchgeführt, bis eine Genauigkeit von  $10^{-10}$  erreicht wird. Die Energiehyperfläche ist auch hier sehr reich an Minima. Als Startwerte für die Iteration des Grundzustands verwenden wir daher zwei Möglichkeiten:

$$\begin{aligned}
u_{j,n} &= u_0 \\
u_{j,n} &= (-1)^n u_0
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Die beiden Endwerte der Gesamtenergie werden dann verglichen und die Konfiguration mit der tieferen Energie als Grundzustand betrachtet. Ob die beiden Peierls-Ketten eine matched- oder mismatched-Konfiguration bilden, lässt sich am einfachsten durch den Ordnungsparameter der beiden Ketten entscheiden.

Wir starten unsere numerischen Untersuchungen mit einem System von zwei neutralen Peierls-Ketten von 40 Monomeren Länge und bestimmen den Grundzustand in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke  $t_p$ . Wir finden vier verschiedene Konfigurationen je nach Kopplungsstärke. Abbildung 3.2 zeigt die vier unterschiedlichen Konfigurationen des Ordnungsparameters der beiden Ketten. Bei schwacher Kopplung liegt die matched-Konfiguration mit gleich dimerisierten Ketten vor. Der Ordnungsparameter hat den gleichen Wert und ist konstant über die beiden Ketten. Erhöht man nun die Kopplungsstärke, so bildet sich nach einer Schwelle, die von der Kettenlänge abhängig ist, ein gebundenes Solitonpaar auf jeder Kette. Die Ketten sind auch in diesem Falle identisch. Diese Konfiguration wird als Zweisoliten-Lösung bezeichnet. Bei weiterer Erhöhung der Kopplungsstärke finden wir eine Lösung mit zwei Solitonpaaren auf jeder Kette. Diese wird als Viersoliten-Lösung bezeichnet. Bei sehr hohen Kopplungsstärken bildet sich ein Solitonpaar auf einer Kette, während die zweite

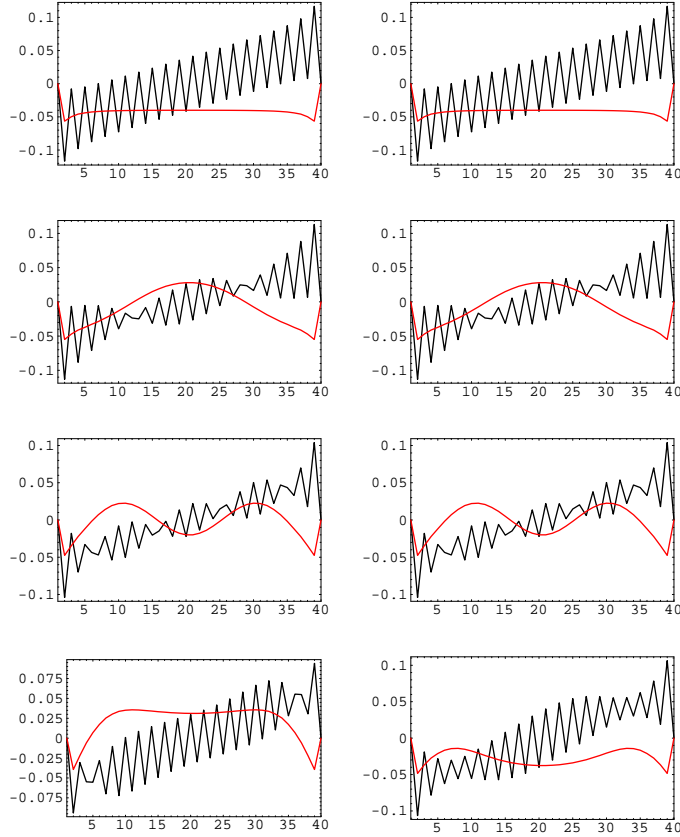


Abbildung 3.2: Die unterschiedlichen Grundzustandskonfigurationen von zwei gekoppelten Peierls-Ketten mit 40 Monomeren. Auf der X-Achse ist der Ort und auf der Y-Achse der Ordnungsparameter bzw. die Auslenkungen der Atome der jeweiligen Kette dargestellt.

solitonfrei dimerisiert. Man erhält also die mismatched-Konfiguration des Zweiketten-Systems.

Die Existenz verschiedener Phasen im Grundzustand hängt von zwei Parametern ab, der Kopplungsstärke  $t_p$  und der Kettenlänge. Wir haben bei konstant gehaltener Kopplungsstärke den Grundzustand für variierende Kettenlänge bestimmt. Dafür muss die Gesamtenergie des Systems in Abhängigkeit von der Kettenlänge bestimmt werden. Abbildung 3.3 zeigt diese Abhängigkeit bei einer Kopplungsstärke von 0.1 eV. Bei diesem Wert der Kopplungsstärke liegt unabhängig von der Kettenlänge nur die matched-Phase vor. Der Absolutwert der Gesamtenergie wächst mit zunehmender Monomerenanzahl.

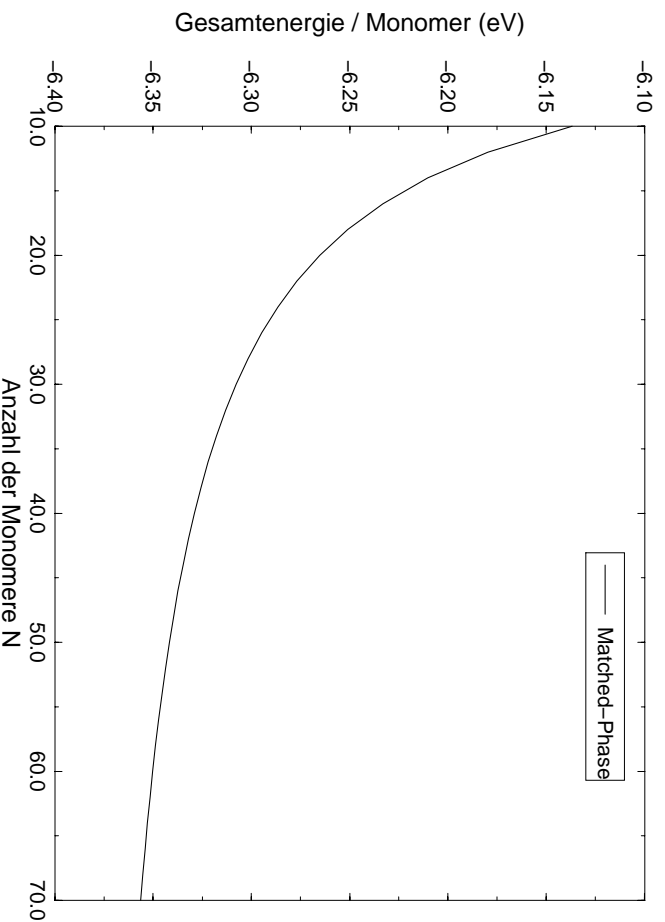


Abbildung 3.3: Die Gesamtenergie eines Systems mit zwei identischen gekoppelten Peierls-Ketten in Abhängigkeit der Monomerenanzahl bei einer Kopplungsstärke von 0.1 eV.

Erhöht man nun die Kopplungsstärke, so entstehen neben der matched-Phase zusätzliche Zweige, die den anderen Phasen entsprechen. Der dimmerisierte Zweig aus Abbildung 3.3 ist jedoch von der Kopplungsstärke unabhängig. Als Beispiel für die hohen Kopplungsstärken ist in Abbildung 3.4 die Gesamtenergie des Systems in Abhängigkeit von der Kettenlänge für eine Kopplungsstärke von 0.9 eV aufgetragen. Hier treten alle vier Phasen auf. Die matched-Phase liegt für alle Kettenlängen energetisch höher und kommt nicht als Grundzustand der beiden Ketten vor. Bei kurzen Ketten (bis  $N=28$ ) dominiert die Zweisolitonlösung als Konfiguration niedrigster Energie. Bei mittleren Kettenlängen liegt die Viersolitonlösung vor. Erst bei langen Ketten bildet die Konfiguration der mismatched-Lösung den Grundzustand. Bei dieser extrem hohen Kopplungsstärke kann man daher Phasenübergänge zwischen den unterschiedlichen Konfigurationen beobachten. So ist z.B. der Übergang zwischen der Zweisoliton- und der Viersoliton-Lösung bei einer Kettenlänge von 28 Monomeren zu erkennen. Man kann so ein Phasendi-

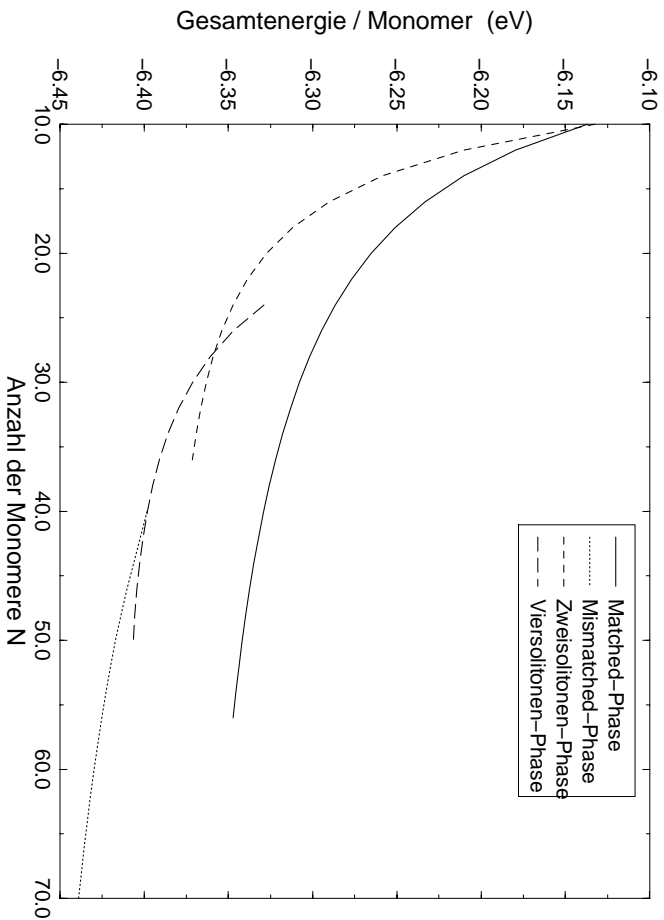


Abbildung 3.4: Die unterschiedlichen Phasen eines Zweiketten-Systems bei einer Kopplungsstärke von 0.9 eV.

gramm für die vier verschiedenen Phasen aufstellen. Abbildung 3.5 zeigt das so abgeleitete Phasendiagramm für ein System zweier identischer gekoppelter Peierls-Ketten. Die Anzahl der Monomere durchläuft auf der X-Achse Werte von 10 bis 70. Längere Ketten sind wegen des hohen Rechenaufwands nicht mehr durchführbar. Auf der Y-Achse ist die Kopplungsstärke  $t_p$  aufgetragen. Die Grenzlinien zwischen den Phasen sind durch die Ableitung erster Ordnung der Gesamtenergie bezüglich der Kopplungsstärke gegeben. Diese Größe entspricht der durch die Interketten-Kopplung hervorgerufenen Energieabnahme des Systems. Für schwache Kopplung dominiert, unabhängig von der Kettenlänge, die matched-Phase. Die mismatched-Phase kommt nur bei hoher Kopplungsstärke bzw. für lange Ketten zustande. Dazwischen liegen Phasen wie die Zweisolitonen- bzw. Viersolitonen-Lösungen. Wir haben für große Kopplungsstärken auch eine Sechssolitonen-Lösung bzw. Multisolitonen-Lösungen gefunden. In Polymeren sind sie aber kaum realistisch. Tatsächlich liegt die experimentell gemessene Kopplungsstärke bei  $t_p = 0.1t_0$  [Kuwabara et al., 1997]. Bei der Kopplungsstärke von 0.2 eV ist

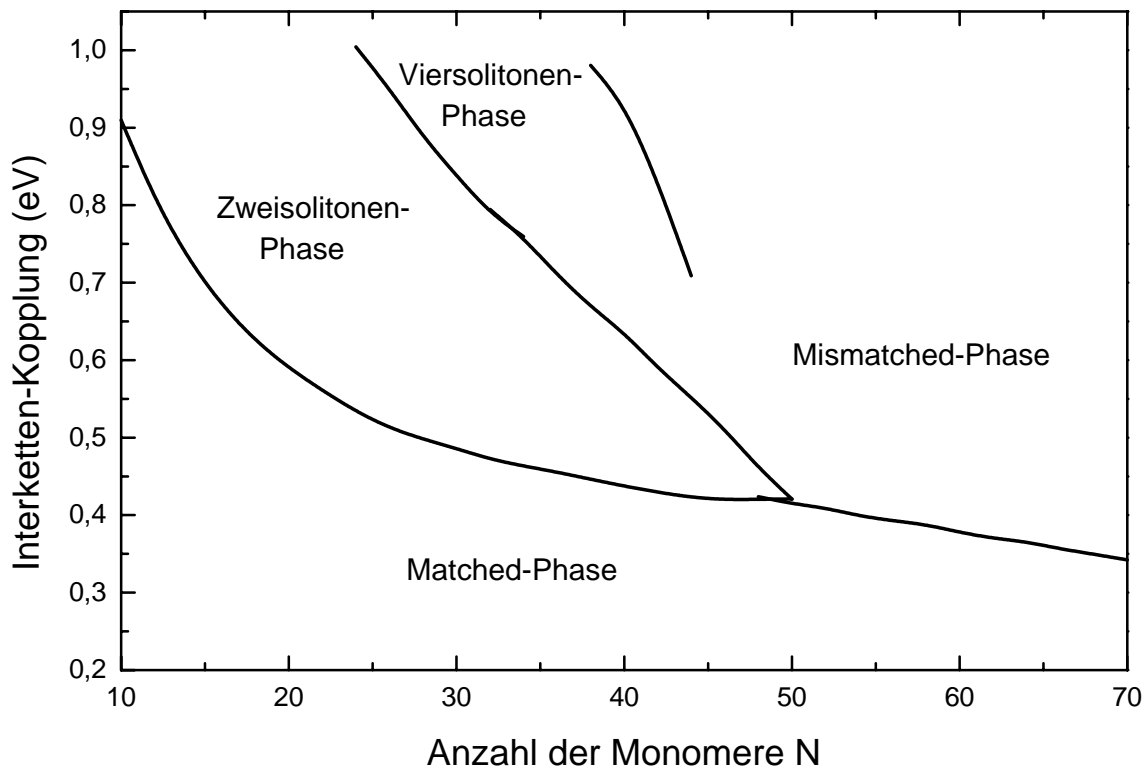


Abbildung 3.5: Das Phasendiagramm von zwei gekoppelten Peierls-Ketten. Für realistische Kopplungsstärken und Kettenlängen dominiert die dimerisierte Phase.

auch bei langen Ketten die matched-Phase die stabilere. Für realistische Kopplungsstärken und Kettenlängen von etwa 100 Monomeren liegt also im Grundzustand die matched-Phase vor, was mit den experimentellen Befunden [Kahlert et al., 1987] übereinstimmt. Die anderen Phasen sind also nur für unrealistisch hohe Kopplungsstärken bzw. kurze Ketten realisiert. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls bei der Untersuchung unendlich langer Ketten erzielt [Baeriswyl and Maki, 1988].

### 3.3 Femtosekunden-Dynamik

Durch die Interketten-Kopplung ist für die  $P_z$ -Elektronen ein zusätzlicher Freiheitsgrad entstanden. Dies hat einen Einfluss auf die optischen und elektronischen Eigenschaften des Polymeres. Interketten-Hopping führt z.B zu einer Leitfähigkeit senkrecht zur Kettenachse. Auch die optische Absorption wird anisotrop. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwiefern ein Ladungstransfer zwischen den gekoppelten Peierls-Ketten möglich ist. Ausgehend von den beiden Phasen des Grundzustands, der matched- und der mismatched-Konfiguration, wird die Photoanregung und die Dynamik von Solitonpaaren auf beiden Ketten untersucht. Die Zeitdynamik eines Zweiketten-Systems erfolgt auf ähnliche Weise wie im Falle einer isolierten Kette. Dazu stellen wir die Bewegungsgleichungen für die Auslenkungen  $u_n$  und die Dichtematrixelemente  $\rho_{n,n'}$  auf. Der Index  $n$  durchläuft Werte von 1 bis  $2N$  und beschreibt damit beide Ketten. Bei der Bestimmung der Kommutatoren der Bewegungsgleichungen wird, wie im Falle einer isolierten Kette, die mean-field-Approximation verwendet, um ein geschlossenes Differentialgleichungssystem der Dynamik zu bekommen.

$$M\ddot{u}_n = -4\alpha(\Re\rho_{n,n-1} - \Re\rho_{n,n+1}) - K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) - |e|E(t)(2\rho_{n,n} - 1) \quad n \in [2, 2N - 1] \quad (3.9)$$

$$(3.10)$$

$$-i\hbar\dot{\rho}_{n,n'} = [H^{SSH} + H_E(t), \rho]_{n,n'} \quad n, n' \in [1, 2N] \quad (3.11)$$

Aus den im letzten Kapitel erwähnten Gründen finden auch bei gekoppelten Peierls-Ketten feste Randbedingungen Verwendung.

$$u_1 = u_N = u_{N+1} = u_{2N} = 0 \quad (3.12)$$

Zur Photoanregung von selbstlokalisierten Anregungen wird ein Femtosekunden-Laserpuls verwendet. Die Wechselwirkung findet auch in diesem Fall in Dipol-Näherung statt.

Bisher erfolgte die Laseranregung parallel zu der Peierls-Kette. Dies war sinnvoll, da wir eine isolierte Peierls-Kette untersucht haben. Betrachtet man nun ein System mit zwei gekoppelten Ketten, so ist die Anregung mit einem Laserpuls beliebiger Richtung möglich und es besteht die Möglichkeit, Ladungsumverteilung zwischen den Ketten zu untersuchen. Wir beschränken



uns hierfür auf die Anregung parallel und senkrecht zur Hauptachse der Peierls-Ketten. Dabei wird der Zeitabhängigkeit der Ladungsdichte auf beiden Ketten besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Es wird untersucht, inwiefern Ladungstransfer zwischen den beiden Ketten stattfinden kann.

Zunächst betrachten wir den Fall einer Anregung mit einem Laserpuls par-

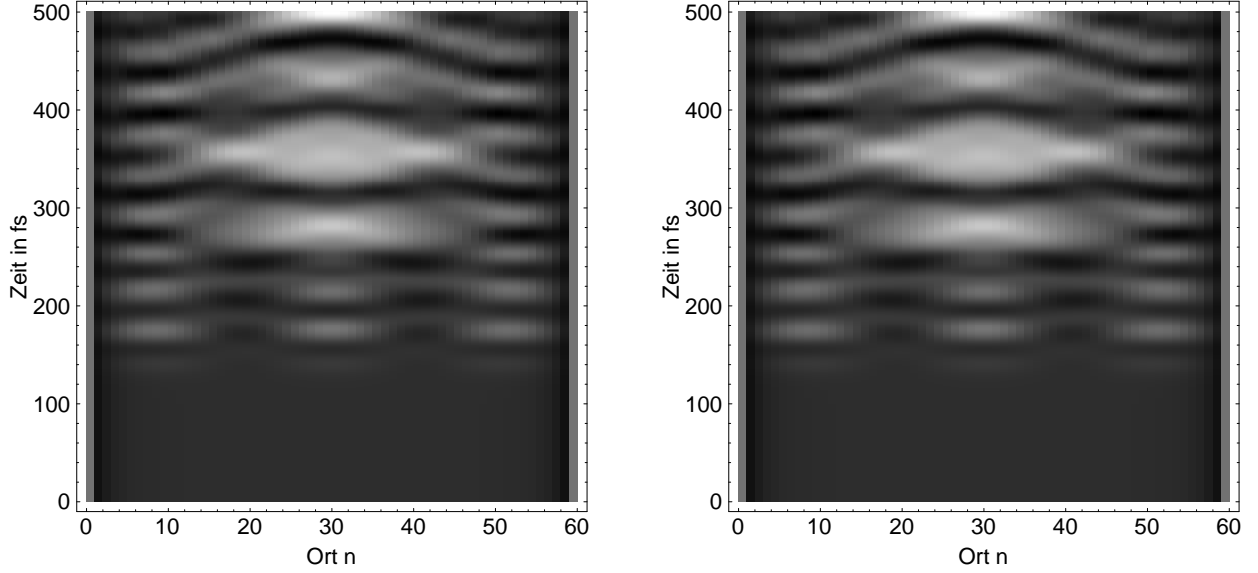


Abbildung 3.6: Die Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters zweier gekoppelter Ketten mit 60 Monomeren. Bei einer Kopplungsstärke von 0.1 eV liegt im Grundzustand als Startkonfiguration die dimerisierte Phase vor.

allel zur Ketten-Achse. Als Startkonfiguration der Dynamik nehmen wir den Grundzustand der gekoppelten Peierls-Ketten. Bei konstanter Kettenlänge erhält man für verschiedene Kopplungsstärken unterschiedliche Phasen als Grundzustandskonfiguration. Bei einer Kettenlänge von 60 Monomeren sind nur die dimerisierte und die mismatched-Konfiguration möglich. Zur Photoanregung verwenden wir einen Laserpuls mit einer Feldstärke von  $0.03 \text{ V/\AA}$  bei  $t_0 = 150 \text{ fs}$ . Die Laserfrequenz ist mit  $2 \text{ eV}$  für die optische Erzeugung von Solitonen ausreichend.

Wir starten unsere Untersuchungen zunächst mit einer Kopplungsstärke von  $0.1 \text{ eV}$ . Das System hat in diesem Fall die matched-Phase als Grundzustand. Abbildung 3.6 zeigt die Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters der beiden Ketten. Bei  $t=150 \text{ fs}$  entstehen durch die Laseranregung drei Solitonpaare, die innerhalb von etwa  $100 \text{ fs}$  zu einem geladenen Soliton-Antisoliton-Paar

relaxieren. Bei einer Anregungsfrequenz von 2 eV und einer Kettenlänge von 60 Monomeren wird das dritte Niveau im  $\pi^*$ -Band optisch besetzt. Es zeigt sich dabei der im Abschnitt 2.3.4 untersuchte dynamische Peierls-Effekt. Bei dieser Kopplungsstärke ist das Verhalten der beiden Ketten von der Interketten-Kopplung unabhängig. Sie sind zu jedem Zeitpunkt identisch und zeigen keine gegenseitige Wechselwirkung.

Ganz anders verhält sich das System bei einer höheren Kopplungsstärke. Zwei gekoppelte Peierls-Ketten mit 60 Monomeren zeigen bei einer Kopplungsstärke von 0.4 eV im Grundzustand die mismatched-Phase. Berechnet man nun unter den gleichen Bedingungen wie im vorherigen Fall den Ordnungsparameter der beiden Ketten, so bekommt man das in Abbildung 3.7 gezeigte Resultat. Die beiden Ketten starten mit unterschiedlichen Kon-

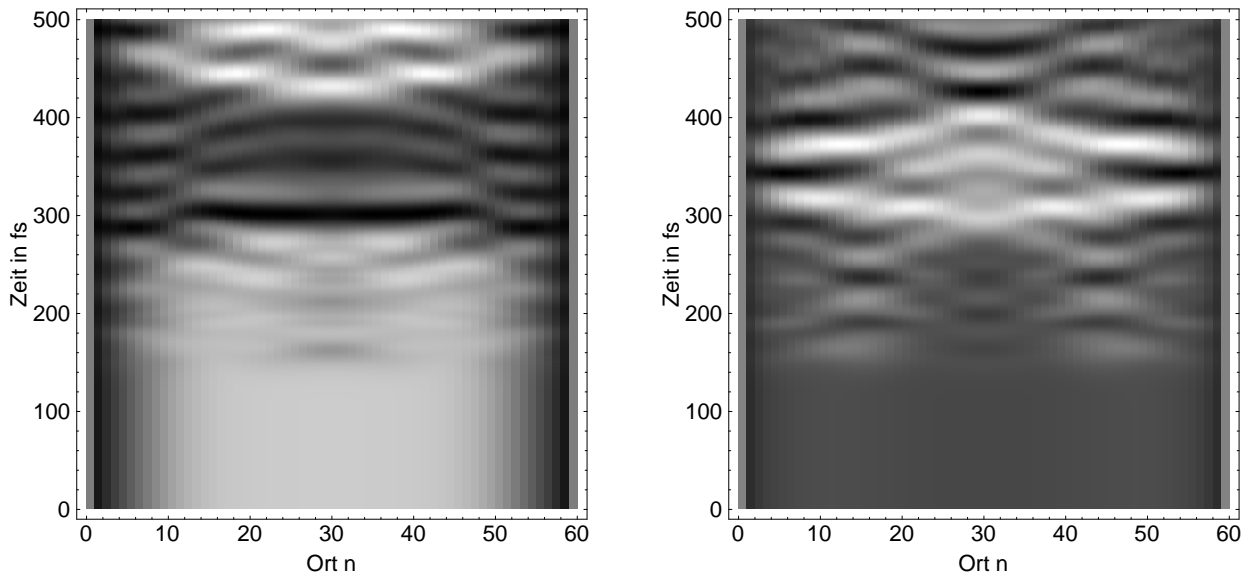


Abbildung 3.7: Bei einer Kopplungsstärke von 0.4 eV hat das Zweiketten-System die mismatched-Phase als Grundzustand. Die Solitonpaare hüpfen von einer Kette zur anderen, ohne dass sie einen Ladungstransfer zwischen den beiden Ketten bewirken.

figurationen. Die erste Kette besitzt ein neutrales Polaron bzw. gebundenes Soliton-Antisoliton-Paar, während die zweite solitonenfremd dimerisiert ist. Nach dem Auftreffen des Laserpulses wird das Polaron vorerst auf die zweite Kette übertragen und springt nach mehr als 100 fs wieder auf die erste Kette zurück. Dabei läuft das Polaron als Solitonpaar auseinander, wird

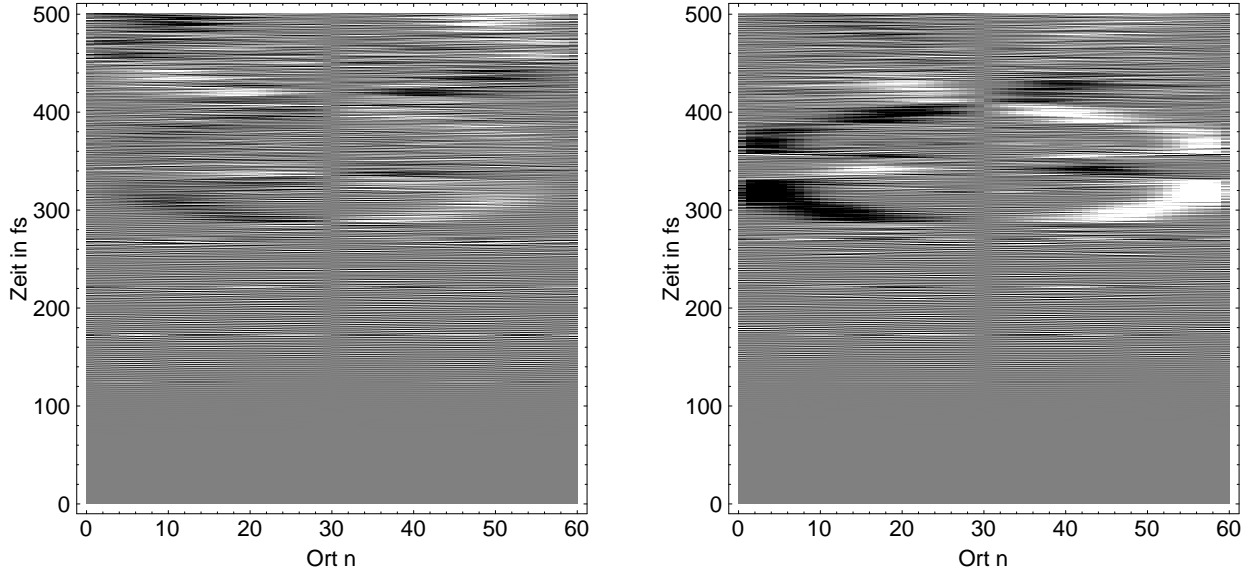


Abbildung 3.8: Ladungsdichte von zwei stark gekoppelten Peierls-Ketten. Bei der Kopplungsstärke von 0.4 eV zeigen beide Ketten trotz der mismatched-Konfiguration keine Intraketten-Ladungsumverteilung. Erst nach optischer Anregung entstehen geladene Solitonpaare.

vom Rand reflektiert, um schließlich wieder ein gebundenes Paar zu bilden. Die polaronische Verzerrung überlebt etwa 120 fs auf jeder Kette, bis sie auf die benachbarte Kette springt. An der Zeitabhängigkeit der Ladungsdichte der beiden Ketten (Abbildung 3.8) erkennt man, dass die beiden Ketten trotz der mismatched-Konfiguration im Grundzustand keine Intraketten-Ladungsumverteilung zeigen. Die Grundzustandsverzerrung der einen Kette ist ein sogar lokal neutrales Polaron. Erst durch den Laserpuls entsteht eine Ladungsumverteilung innerhalb jeder Kette, wie es auch im Falle einer isolierten Kette beobachtet wurde. Das so entstandene Soliton-Antisoliton-Paar zeigt ein Dipolmoment. Beim Sprung auf die andere Kette nimmt es dieses Dipolmoment teilweise mit. Es wird jedoch keine Ladung zwischen den beiden Ketten übertragen. Betrachtet man dafür die Zeitabhängigkeit der Gesamtladung jeder Kette, so stellt man fest, dass auch nach der optischen Anregung beide Ketten neutral bleiben. Nur Ladungsumverteilung innerhalb jeder Kette wird nach der Anregung erzeugt. Sie wird durch das Solitonpaar getragen und sorgt für eine nicht verschwindende makroskopische Polarisierung innerhalb jeder Kette.

Wir betrachten nun das System zweier gekoppelter Ketten unter dem Einfluss eines Laserpulses, dessen elektrisches Feld senkrecht zur Hauptachse der beiden Ketten steht. Bis jetzt war es nicht notwendig, den Abstand zwischen

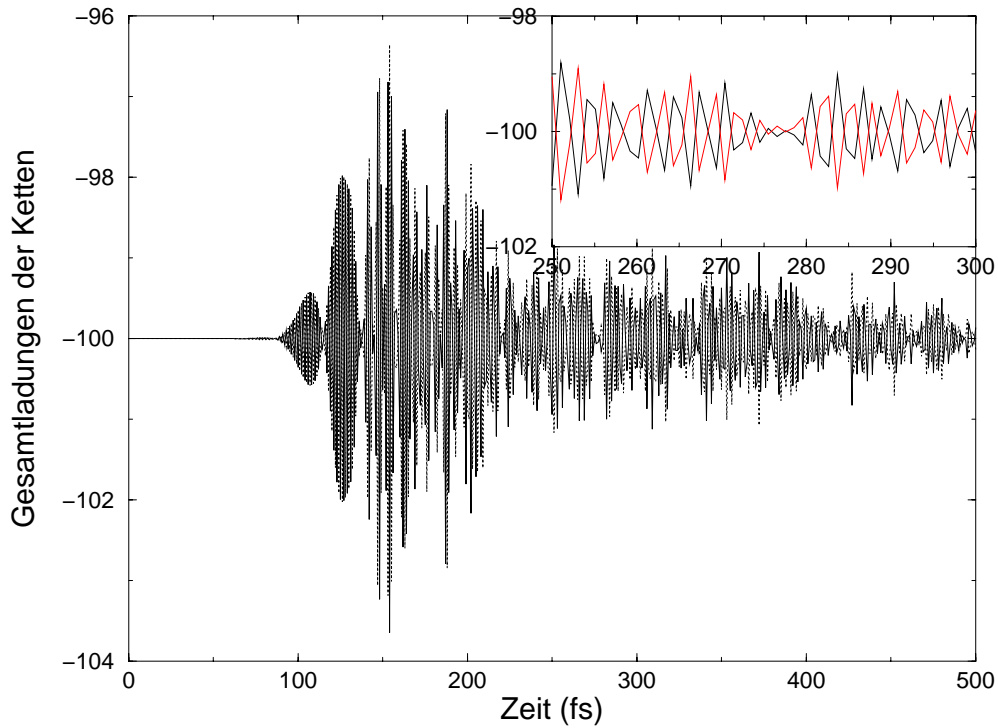


Abbildung 3.9: Die Zeitabhängigkeit der Gesamtladungen der beiden Peierls-Ketten im Falle einer senkrechten Anregung. Fast ein ganzes Elektron schwingt zwischen den beiden Ketten mit einer Frequenz, die der doppelten Wechselwirkungsenergie entspricht.

den beiden Ketten zu berücksichtigen. Bei einer senkrechten Anregung hängt die Wechselwirkung des Ketten-Systems mit dem Laser auf explizite Weise von dem Interketten-Abstand ab, der hier mit  $d_{per}$  bezeichnet wird. Diese Abhängigkeit kann aber durch eine Renormierung der Kopplungsstärke zwischen den beiden Ketten simuliert werden. Das System bestehe jetzt aus zwei Peierls-Ketten mit je 100 Monomeren. Die Interketten-Kopplungsstärke

wählen wir als 0.7 eV. Dann sind die beiden Ketten im Grundzustand mismatched. Die Laserparameter werden wie im Fall der parallelen Anregung gewählt. Abbildung 3.9 zeigt die Gesamtladungen für diesen Fall der senkrechten Anregung. Nach Einwirkung des Laserpulses bei 150 fs zeigen die beiden Ladungen ein oszillierendes Verhalten. Die Oszillationsamplitude hat einen Wert um 1. So schwingt fast ein Elektron von einer Kette zur anderen mit einer Frequenz, die der doppelten Kopplungsstärke entspricht ( $2t_p/\hbar$ ). Die Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters bzw. der Ladungsdichte der Ketten zeigt ein ähnliches Verhalten wie in dem oben besprochenen zweiten Fall der parallelen Anregung. Nach der Wirkung des Laserpulses springt das Soliton-Antisoliton-Paar, das in diesem Fall geladen ist, von einer Kette zur benachbarten. Auch in diesem Fall werden erst nach dem Laserpuls geladene Solitonen erzeugt. Die Oszillation der Gesamtladungen der Peierls-Ketten erfolgt nicht, wie man vermuten würde, durch die erzeugten geladenen Solitonpaare. Die durch den Ladungstransfer entstandene Überschussladung wird gleichmäßig auf der Empfänger-Kette verteilt und so wird die lokale Ladungsdichteverteilung nur durch das Solitonpaar beeinflusst. Die Oszillationen der Gesamtladung jeder Kette werden von einer Pulsation begleitet. Ihre "Knoten" entsprechen den Stellen, wo die beiden Solitonpaare auf einer Kette zusammenkommen und auf die andere Kette springen. Die Pulsationsfrequenz entspricht in etwa der optischen Phononfrequenz der Ketten.

# Kapitel 4

## Das Coulomb-Problem in Peierls-Systemen

### 4.1 Das Peierls-Pariser-Parr-Pople-Modell

Zur Beschreibung der optischen und elektronischen Eigenschaften konjugierter Polymere haben wir bisher das SSH-Modell und seine Kontinuum-Version, das TLM-Modell, verwendet. Im Rahmen dieser Einteilchen-Modelle konnten selbstlokalisierte Anregungen beschrieben werden. Außerdem konnten experimentelle Absorptionsspektren wiedergegeben werden. So wurden auf Trans-Polyacetylen-Ketten, im Rahmen dieser Modelle, Solitonen bzw. Polaronen erzeugt und deren Dynamik beschrieben. Dabei wurde nur die Elektron-Phonon-Kopplung, bzw. in Kapitel 3 auch die Interketten-Kopplung, berücksichtigt. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den  $P_z$ -Elektronen wurde nicht in Betracht gezogen.

Es ist gut bekannt, dass eindimensionale Metalle instabil werden, sobald man eine Wechselwirkung beliebiger Art und Stärke zwischen den Elektronen “einschaltet” [Solyom, 1979]. Insbesondere erfährt das zunächst metallische System eine Gitterverzerrung, wenn man die Elektronen mit dem Gitter wechselwirken lässt. Das Ergebnis ist die bereits untersuchte Peierls-Verzerrung des Systems [Peierls, 1955] [Longuet-Higgins and Salem, 1959]. In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den  $P_z$ -Elektronen die Dimerisierung bzw. die Solitonen- und Polaronenbildung und deren Dynamik beeinflusst.

### 4.1.1 Der Modell-Hamiltonian

Im Gegensatz zu der Elektron-Phonon-Wechselwirkung hat die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen Vielteilchen-Charakter. Ein System wechselwirkender Elektronen, die an ein Gitter gebunden sind, wird im Allgemeinen durch den Hamiltonian

$$H = H_{n-n}(\vec{R}) + H_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.1)$$

beschrieben. Hierbei bezeichnet  $n$  die Atomrümpfe und  $e$  die  $P_z$ -Elektronen.  $\vec{r}$  bzw.  $\vec{R}$  sind die Ortsvektoren der Elektronen bzw. der Gitteratome. Der erste Term beschreibt die kinetische Energie und die Wechselwirkung der Atomrümpfe untereinander. Der zweite Term beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Eine exakte Lösung dieses Problems ist nicht möglich. Näherungen sind an dieser Stelle erforderlich. Wie schon bei dem reinen SSH-Modell soll die Wirkung aller Valenzelektronen in einer Hartree-Fock Approximation berücksichtigt werden. Dafür müssen die Wechselwirkungsstärken der  $P_z$ -Elektronen renormiert werden.

Man kann nun den elektronischen Hamiltonian in zwei Anteile trennen:

$$H_e(\vec{r}, \vec{R}) = H_e^0(\vec{r}, \vec{R}) + V_{e-e}(\vec{r}) \quad (4.2)$$

Der erste Term besteht aus Ein-Elektron-Operatoren, und zwar der kinetischen Energie und der Wechselwirkung mit dem Gitter-Potenzial. Die Coulomb-Abstoßung unter den Elektronen wird durch den zweiten Anteil beschrieben. Er hat einen Vielteilchen-Charakter. Ausgehend von dieser Beschreibung der  $P_z$ -Elektronen in konjugierten Polymeren kann man nun die in der Literatur untersuchten Modelle herleiten. Das SSH-Modell bekommt man, indem man die Vielteilchen-Effekte zwischen den Elektronen vernachlässigt. So hat die lineare Elektron-Phonon-Kopplung die Dimerisierung des Systems zur Folge. In diesem Fall ist die Peierls-Lücke proportional zu  $\exp(-1/\lambda)$ , wobei  $\lambda$  die dimensionslose Elektron-Phonon-Kopplungsstärke, gegeben durch Gleichung 2.54, ist.

Im anderen Extremfall wird nur die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigt (zweiter Term der Gleichung 4.2). Das Hubbard-Modell bekommt man dann, wenn nur die Onsite-Terme der Wechselwirkung berücksichtigt werden:

$$H^{Hubb} = U \sum_n \rho_{n,n}^\uparrow \rho_{n,n}^\downarrow \quad (4.3)$$

$\rho_{n,n}^s$  ist der Dichteoperator und  $U$  das Onsite-Matrixelement. Auch im Rahmen dieses Modells entsteht bei Halbbandfüllung eine energetische Lücke, die als Mott-Hubbard-Lücke bezeichnet wird. Diese ist von der Stärke des Onsite-Matrixelements abhängig [Lieb and Wu, 1968]:

Limes  $U \rightarrow 0$  Mott-Hubbard Lücke proportional zu  $\exp(-2\pi t_0/U)$

Limes  $U \rightarrow \infty$  Mott-Hubbard Lücke proportional zu  $U$ .

In zweiter Quantisierung und für eine Peierls-Kette mit  $N$  Monomeren und  $N$   $P_z$ -Elektronen kann man nun den Hamiltonian des Systems (Gleichung 4.2) unter Berücksichtigung beider Wechselwirkungen wie folgt schreiben:

$$H = H^{SSH} + \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \sum_{ijkl} V_{i,j,k,l} C_{i,s}^\dagger C_{j,s'}^\dagger C_{l,s'} C_{k,s} \quad (4.4)$$

Die Matrixelemente  $V_{i,j,k,l}$  sind gegeben durch:

$$V_{i,j,k,l} = \int d^3r \int d^3r' \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') V_{e-e}^{effe} |r - r'| \phi_k(\vec{r}) \phi_l(\vec{r}') \quad (4.5)$$

$V_{e-e}^{effe} |r - r'|$  ist das effektive Coulomb-Potenzial zwischen zwei Elektronen am Ort  $\vec{r}$  bzw.  $\vec{r}'$ . Sein Verlauf wird in einem kommenden Kapitel behandelt.  $\phi_i$  sind die elektronischen Wannier-Funktionen, die an den Gitterbausteinen lokalisiert sind. Im Allgemeinen hängen die Wechselwirkungsmatrixelemente  $V_{i,j,k,l}$  von der Gitterkonfiguration ab. Diese Abhängigkeit wird aber üblicherweise durch eine Renormierung der Wannier-Funktionen bzw. des effektiven Potenzials simuliert.

Im Spezialfall  $i = k$  und  $j = l$  enthalten die site-diagonalen Wechselwirkungsmatrixelemente Terme, die Elektronendichten unterschiedlicher Orbitale koppeln. Insbesondere bekommt man das Onsite-Matrixelement, wenn alle Indizes gleichgesetzt werden:

$$U = V_{i,i,i,i} = \int d^3r \int d^3r' |\phi_i^*(\vec{r})|^2 V_{e-e}^{effe}(r - r') |\phi_i^*(\vec{r}')|^2 \quad (4.6)$$

Die weiteren site-diagonalen Elemente der Coulomb-Abstoßung lassen sich wie folgt schreiben:

$$V_l = V_{i,i+l,i,i+l} = \int d^3r \int d^3r' |\phi_i^*(\vec{r})|^2 V_{e-e}^{effe}(r - r') |\phi_{i+l}^*(\vec{r}')|^2 \quad (4.7)$$

Insbesondere beschreibt  $l = 1$  die Coulomb-Abstoßung zwischen einem Elektron mit seinem nächsten Nachbarn. Betrachtet man nur die Onsite- und die



Nächste-Nachbar-Wechselwirkung, so spricht man vom Extended-Hubbard-Modell. Wird noch dazu die Elektron-Phonon-Kopplung berücksichtigt, so wird das Modell in der Literatur als Peierls-Extended-Hubbard-Modell bezeichnet.

Im Gegensatz zu den site-diagonalen Matrixelementen, wo die Kopplungsstärke nur davon abhängt, wie schnell das effektive Coulomb-Potenzial abnimmt, spielen auch die Matrixelemente, für die  $i$  und  $k$  bzw.  $j$  und  $l$  verschieden sind, eine Rolle. Hier muss also noch der Überlapp zwischen den Wannier-Funktionen an zwei verschiedenen Gitterplätzen mitberücksichtigt werden. Oft werden solche Terme jedoch ganz vernachlässigt. Dies ist als "Zero Differential Overlap", (ZDO)-Approximation bekannt. Diese besagt, dass an keinem Ort  $\vec{r}$  zwei unterschiedliche Wannier-Funktionen gleichzeitig von Null verschieden sein dürfen [Hubbard, 1963] [Fulde, 1995].

$$\phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) = |\phi_i(\vec{r})|^2 \delta_{ij} \quad (4.8)$$

Das Peierls-Extended-Hubbard-Modell basiert auf der ZDO-Approximation. Es ist allerdings vor einiger Zeit in der Literatur diskutiert worden, inwiefern die Vernachlässigung derartiger Nicht-Diagonalterme gerechtfertigt ist [Kivelson et al., 1987] [Baeriswyl et al., 1988] [Campbell et al., 1988a] [Campbell et al., 1988b]. Insbesondere wurde der Einfluss der Bond-Site- $(X)$  bzw. Bond-Bond-Abstoßung  $(2W)$  behandelt:

$$X = V_{i,i,i,i+1} = \int d^3r \int d^3r' |\phi_i^*(\vec{r})|^2 V_{e-e}^{effe}(r-r') \phi_i^*(\vec{r}') \phi_{i+1}(\vec{r}') \quad (4.9)$$

$$2W = V_{i,i+1,i+1,i} = \int d^3r \int d^3r' \phi_i^*(\vec{r}) \phi_{i+1}^*(\vec{r}') V_{e-e}^{effe}(r-r') \phi_{i+1}(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') \quad (4.10)$$

Der Effekt der Bond-Site-Abstoßung kann durch ein renormiertes Transferintegral  $t_0$  ( $t_0^{eff} = t_0 - 2X$ ) simuliert werden. Die Bond-Bond-Abstoßung bewirkt eine schwache Erhöhung der Dimerisierung in Trans-Polyacetylen. Die beiden Effekte sind insgesamt weniger bedeutsam als der Effekt der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung.

Führt man nun die ZDO-Approximation durch, so erhält man das Peierls-Pariser-Parr-Pople-Modell, kurz Peierls-PPP-Modell, das in dieser Arbeit verwendet wird:

$$H^{PPP} = H^{SSH} + \frac{U}{2} \sum_{n,s} \rho_{n,n}^s \rho_{n,n}^{-s} + \frac{1}{2} \sum_{n,n' \neq n} \sum_{s,s'} J_{n,n'} \rho_{n,n}^s \rho_{n',n'}^{s'} \quad (4.11)$$

Hierbei ist:  $J_{i,j} = V_{i,i,j,j}$ . Als nächstes betrachten wir die Form des effektiven Potenzials.

### 4.1.2 Das Coulomb-Potenzial

Beim Peierls-Extended-Hubbard-Modell wird der SSH-Parametersatz um zwei Größen ergänzt. Dabei treten der Onsite-Term  $U$  und das Nächste-Nachbar Matrixelement  $V_1$  gleichwertig zum Transferintegral  $t_0$  und der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $\alpha$  hinzu. Es ist daher ersichtlich, dass ausgehend von den bekannten experimentellen Größen, wie der Peierls-Lücke oder der optischen Phononfrequenz, eine Renormierung der SSH-Parameter erforderlich ist. Dies wird in einem kommenden Kapitel beschrieben. Das Peierls-PPP-Modell enthält die für exzitonische Effekte wichtigen langreichweitigen Wechselwirkungsterme. Bei der Parametrisierung des effektiven Coulomb-Potenzials muss unabhängig von der konkreten Form des Potenzials der Verlauf für zwei Extremfälle beachtet werden. Bei großen Abständen muss sich das effektive Potenzial wie das "normale" Coulomb-Potenzial verhalten. Im Limes ( $r \rightarrow 0$ ) soll aber, statt der divergierenden Singularität, das Onsite-Matrixelement  $U$  folgen.

In der Literatur findet man zwei Möglichkeiten zur Beschreibung des Coulomb-Potenzials, die den oben erwähnten Randverläufen genügen. Ein langsam abfallendes Potenzial, das als Ohno-Potenzial bekannt ist, hat die folgende Form [Ohno, 1964]:

$$J(r) = \frac{U \exp(-\zeta r)}{\left(1 + \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)^{1/2}} \quad (4.12)$$

Die schneller abfallende Variante ist als Mataga-Nishimoto-Potenzial bekannt [Mataga and Nishimoto, 1957]:

$$J(r) = \frac{U \exp(-\zeta r)}{1 + \frac{r}{r_0}} \quad (4.13)$$

Hierbei handelt es sich jeweils um eine Variante mit Abschirmung. Im Limes großer Wechselwirkungsabstände ( $r \rightarrow \infty$ ) geht das Ohno-Potenzial in die gewöhnliche abgeschirmte Coulomb-Form über. Dabei lässt sich der Wert des Parameters  $r_0$  bestimmen:

$$r_0 = \frac{C}{\epsilon_\infty U} = \frac{C}{U_0} \quad \text{wobei} \quad C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (4.14)$$

und  $\epsilon_\infty$  die dielektrische Konstante der  $\sigma$ -Elektronen ist.  $r_0$  ist nicht der Nächste-Nachbar-Abstand auf der Kette, sondern eine effektive Länge, die

umgekehrt proportional zum Onsite-Matrixelement ist.

Das Ohno-Potenzial enthält, wenn man zunächst von der Abschirmung absieht, zwei Parameter:  $U_0$  und  $\epsilon_\infty$ . Das "nackte" Onsite-Matrixelement  $U_0$  entspricht der Differenz zwischen dem Ionisationspotential und der Elektronenaffinität eines Kohlenstoffatoms und ist in der Literatur gegeben durch  $U_0 = 11.13$  eV [Abe, 1993]. Die dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  soll die Abschirmung durch die nicht im Modell berücksichtigten  $\sigma$ -Elektronen simulieren. Durch diesen Effekt wird z.B. das "nackte" Onsite-Matrixelement zu einem effektiven  $U = U_0/\epsilon_\infty$  abgeschirmt. Für Trans-Polyacetylen wird der Wert dieser Abschirmung auf 2.5 geschätzt. Dieser Wert entspricht etwa dem der dielektrischen Konstante von sogenannten gesättigten  $(CH)_x$ -Gruppen [Fukutome, 1989], stimmt allerdings nicht mit dem experimentell gemessenen Wert von 10.5 überein. In dieser Arbeit werden für das "nackte" Onsite-Matrixelement bzw. die dielektrische Konstante der Valenzelektronen die Werte 11.13 eV bzw. 2.5 gewählt.

Das Vielteilchen-Problem der  $P_z$ -Elektronen in Trans-Polyacetylen wird oft in einer mean-field-Näherung behandelt. Dabei werden Korrelationseffekte zwischen den Elektronen nicht mitberücksichtigt. Bei der Berechnung der Energielücken in Halbleitern mit Hilfe der Hartree-Fock-Approximation ergibt sich die berechnete Energielücke als zu groß, da die Elektronen im Rahmen dieser Näherung als sich voneinander unabhängig bewegende Teilchen behandelt werden. Wegen der fehlenden Korrelation versagt daher die Hartree-Fock-Approximation [Fulde, 1991]. Auch bei konjugierten Polymeren führt die Hartree-Fock-Näherung zu zu großen Energielücken. Um diesen Effekt zu kompensieren, führt man eine phänomenologische Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung ein. Der Ursprung solcher Überlegungen war die Behandlung des Extended-Hubbard-Modells. Hierbei gibt das Verhältnis der beiden Coulomb-Matrixelemente  $U$  und  $V_1$  an, wie schnell das Potenzial nach außen abfällt. Ein großes  $U/V_1$  bedeutet eine schnelle Abnahme des Potenzials. Dadurch werden die langreichweitigen Wechselwirkungen schwächer und damit zu vernachlässigen. Es ist daher ersichtlich, dass bei der Verwendung eines kurzreichweitigen Potenzials, etwa des Peierls-Extendend-Hubbard-Modells, ein größeres Verhältnis der beiden Coulomb-Matrixelementen zu wählen ist als im Falle eines langreichweitigen Potenzials. Damit bleiben die Coulomb-Wechselwirkungsstärken in beiden Fällen vergleichbar.

Wir versuchen diesen Effekt auf einer mikroskopischen Ebene zu begründen.

Ein sich in einem Leiter bewegendes Elektron wird durch die anderen Elektronen abgeschirmt. Das Potenzial fällt dadurch schneller ab als das nackte Coulomb-Potenzial. Das Elektron mit seiner für die Abschirmung verantwortlichen Ladungswolke bildet ein Quasiteilchen, das als Korrelationsloch bekannt ist. Dieser Effekt schwächt die langreichweitigen Wechselwirkungen und wird durch die Hartree-Fock-Näherung ganz weggelassen. Bei der Verwendung kurzreichweitiger Potenziale wird das Korrelationsloch ebenfalls nicht erfasst und muss durch Renormierung der beiden Onsite- und Nächste-Nachbar-Matrixelemente  $U$  und  $V_1$  ausgeglichen werden. Daher wird eine künstliche Abschirmung eingeführt, die die langreichweitigen Terme abschwächt und dadurch den Einfluss des Korrelationsloches simuliert [Bohm and Pines, 1953] [Harrison, 1970]. Man geht üblicherweise von einem exponentiellen Verlauf der Abschirmung aus [Fukutome, 1989]. Dabei ist  $\zeta$  die inverse Abschirmlänge und wird im Rahmen der Parameterbestimmung im Kapitel 4.2 festgelegt.

Bei der Bestimmung der Coulomb-Wechselwirkungsstärken spielt ein zweiter Aspekt eine vergleichbar wichtige Rolle. Es handelt sich um die Beachtung der realen geometrischen Form der Peierls-Kette. Bislang hatten wir im Rahmen des SSH-Modells die Peierls-Kette als streng eindimensional betrachtet. Dabei wurden die Bindungslängen auf die Kettenachse projiziert. Bei der Coulomb-Wechselwirkung spielt aber der Abstand eine entscheidende Rolle. Das gilt vor allem für kurze Abstände, wie im Falle des Nächste-Nachbar-Terms. In Trans-Polyacetylen bilden die aneinandergeschlossenen Kohlenstoffatome durch die  $sp^2$ -Hybridisierung ein planares "Zickzack"-Muster [Mortimer, 1997] mit einem Bindungswinkel von  $120^\circ$ . Man kann dann leicht den Abstand  $d_{n,n'}$  zwischen zwei Atomen  $n$  und  $n'$  auf der Peierls-Kette berechnen:

$$d_{n,n'} = a(n - n') + v_{n,n'} \quad n - n' \text{ gerade} \quad (4.15)$$

$$d_{n,n'} = a\sqrt{\frac{1}{3} + (n - n')^2} \left( 1 + \frac{3(n - n')}{a(1 + 3(n - n')^2)} v_{n,n'} \right) \quad n - n' \text{ ungerade} \quad (4.16)$$

O.B.d.A. ist hier  $n > n'$  angenommen. Ferner gilt  $|v_{n,n'}| \ll (n - n')a$ . Hierbei ist  $a$  die Gitterkonstante und  $v_{n,n'}$  die Differenz der Auslenkungen der beiden Atome  $n$  und  $n'$ . Mit diesen Abständen kann man nun die Coulomb-Wechselwirkungsstärke im Rahmen des Ohno-Potenzials auf folgende Form bringen:

$$J_{n,n'} = J(d_{n,n'}) = V_{n,n'}^{o,e} \left( 1 - \beta_{n,n'}^{o,e} v_{n,n'} \right) \quad (4.17)$$

Hierbei steht e für gerade und o für ungerade Abstände  $n - n'$ . Die Größen  $V_{n,n'}$  und  $\beta_{n,n'}$  sind:

$$V_{n,n'}^e = U \frac{\exp(-\zeta(n - n')a)}{\sqrt{1 + \frac{a^2(n - n')^2}{r_0^2}}} \quad \text{bzw.} \quad V_{n,n'}^o = U \frac{\exp(-\zeta a \sqrt{\frac{1}{3} + (n - n')^2})}{\sqrt{1 + \frac{a^2(\frac{1}{3} + (n - n')^2)}{r_0^2}}} \quad (4.18)$$

$$\beta_{n,n'}^e = \zeta + \frac{a(n - n')}{r_0^2 + a^2(n - n')^2} \quad \text{bzw.} \quad \beta_{n,n'}^o = (n - n') \left( \frac{\zeta}{\sqrt{\frac{1}{3} + (n - n')^2}} + \frac{a}{r_0^2 + a^2(\frac{1}{3} + (n - n')^2)} \right) \quad (4.19)$$

Im Grundzustand der Peierls-Kette sind die Auslenkungen der Atome  $u_n$  durch die Dimerisierung vorgegeben. Nach Anregung des Systems mit einem Laserpuls, ändert sich die Gitterkonfiguration ebenso wie im Fall ohne Coulomb-Wechselwirkung (Kapitel 2). Die Coulomb-Matrixelemente werden hier durch die Zeitabhängigkeit der Abstände selbst zeitabhängig. Es ist daher von Wichtigkeit, sie bei der Dynamik zu jedem Zeitpunkt neu zu berechnen.

### 4.1.3 Die zeitabhängige Hartree-Fock-Näherung

Zur Behandlung von Vielteilchensystemen gibt es eine Vielfalt von Methoden und Verfahren. Diese können in zwei Kategorien klassifiziert werden, approximative und numerisch exakte Methoden. Mit numerisch exakten Verfahren kann man nur kleine Systeme behandeln. Zu ihnen zählen die Quanten-Monte-Carlo-Methode [Hirsch, 1983], die auf stochastischen Auswertungen basiert, und die exakte Diagonalisierung des System-Hamiltonians z.B. mit Hilfe des Lanczos-Verfahrens [Campbell et al., 1990]. Eine neuere und vielversprechende Methode ist die im Kapitel 2.3.1 erwähnte Methode der Dichtematrix-Renormierungsgruppe. Sie hat sich für die Grundzustandsbestimmung eindimensionaler Vielteilchenprobleme bewährt. Mit ihr können Systeme bis etwa achtzig Teilchen behandelt werden.

Für die Behandlung von großen Systemen wechselwirkender Teilchen sind die exakten numerischen Verfahren nicht mehr praktikabel. Man muss dann auf approximative Methoden zurückgreifen, wie z.B. die Störungstheorie, die

aber nur bei Systemen mit schwacher Wechselwirkung, z.B. das Hubbard-Modell mit kleinem Onsite-Matrixelement, verwendet werden können [Campbell et al., 1990]. Ein anderes Verfahren basiert auf Variationsansätzen für die korrelierten Fermionensysteme, wie der Jastrow-Feenberg- oder der Gutzwiller-Ansatz. Dies ist besonders geeignet, wenn man sich für eine obere Schranke der Systemenergie interessiert.

Für Systeme mit schwacher Wechselwirkung verwendet man häufig eine mean-field-Approximation, wie die Hartree-Fock-Näherung. Dabei handelt es sich um Lösungen im Rahmen einer Theorie unabhängiger Teilchen. Diese Näherung beinhaltet allerdings keine Abschirmungs-Mechanismen zwischen den Ladungen. Wie am Anfang dieses Kapitels erläutert wurde, können die Korrelationseffekte mit Hilfe einer künstlichen Abschirmung im Potenzialverlauf nachträglich eingebaut werden. In dieser Arbeit wird die Hartree-Fock-Approximation mit der durch die Abschirmung simulierten Korrelation zwischen den Elektronen angewandt. Dafür kann man mehrere Gründe nennen. Zunächst muss nochmal wiederholt werden, dass wir mit diesen Untersuchungen keine quantitative, sondern eher rein qualitative Behandlungen von Peierls-Ketten bezwecken. Ein Vergleich zwischen den exakten Methoden und der viel gröberen mean-field-Approximation wird hier nicht angestrebt. Wir interessieren uns vielmehr für das Zusammenspiel zwischen der Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Peierls-Systemen. Außerdem sind mean-field-Rechnungen schneller und preiswerter als jede exakte Methode. Sie sind noch dazu für die Untersuchung des dynamischen Verhaltens von Peierls-Systemen geeignet.

Die Bestimmung des Grundzustands und der Dynamik einer Peierls-Kette im Rahmen des Peierls-PPP-Modells erfolgt auf eine ganz analoge Weise wie beim SSH-Modell im Kapitel 2. Der Grundzustand wird selbstkonsistent bestimmt, und die Dynamik erfolgt, indem man die Gitterauslenkungen und die Dichtematrixelemente simultan in der Zeit propagieren lässt. Der Ausgangspunkt solcher Untersuchungen ist der Peierls-PPP-Hamiltonian, der im Abschnitt 4.1.1 (Gleichung 4.11) aufgeführt worden war. Die Zeitabhängigkeit jedes Operators kann bestimmt werden, indem man den Kommutator zwischen diesem Operator und dem System-Hamiltonian ausrechnet. Insbesondere bekommt man die Bewegungsgleichung für die Elektronen, wenn man den Kommutator des Dichteoperators  $\rho_{l,l'}^{ss'} = C_{l',s'}^\dagger C_{l,s}$  mit dem Hamiltonian ausrechnet:

$$[H^{PPP}, \rho_{l,l'}^{ss'}] = [(H^{SSH} + H_{e-e}), \rho_{l,l'}^{ss'}] \quad (4.20)$$

Im Kapitel 2 wurde der erste Teil des Kommutators ausgerechnet. Noch zu bestimmen ist der Kommutator mit dem Coulomb-Hamiltonian. Nach dem Einsetzen von Gleichung 4.11 und Verwendung von fermionischen Vertauschungsrelationen bekommt man:

$$[H_{e-e}, \rho_{l,l'}^{ss'}] = \frac{1}{2} \sum_{m,\sigma} (\tilde{J}_{l,m} - \tilde{J}_{l',m}) [\rho_{l,l'}^{ss'}, \rho_{m,m}^{\sigma\sigma}]_+ \quad (4.21)$$

Das Wechselwirkungsmatrixelement wird durch  $\tilde{J}_{n,n'} = J_{n,n'}(1 - \delta_{nn'}\delta_{ss'})$  ersetzt. Dabei entspricht  $\tilde{J}_{n,n'}$  dem Onsite-Matrixelement für  $n = n'$ . Die Spinindizes wurden für die Vereinfachung der Formeln weggelassen. Bei der Bestimmung der Bewegungsgleichungen des Systems wird aber nicht der Kommutator, sondern dessen Erwartungswert gebraucht. Bei seiner Bildung treten Terme auf, die die Kopplung zweier Elektronen beschreiben und damit die Form  $\langle \rho_{l,l'}^{ss'} \rho_{n,n'}^{\sigma\sigma'} \rangle$  besitzen. Solche Erwartungswerte können nur ausgerechnet werden, wenn sie entkoppelt werden. An dieser Stelle braucht man die Hartree-Fock-Approximation. In ihrem Rahmen lassen sich solche Terme auf folgende Art entkoppeln [Fulde, 1991]:

$$\begin{aligned} C_i^\dagger C_k^\dagger C_j C_l &\approx C_i^\dagger C_l \langle C_k^\dagger C_j \rangle + \langle C_i^\dagger C_l \rangle C_k^\dagger C_j - \langle C_i^\dagger C_l \rangle \langle C_k^\dagger C_j \rangle - C_i^\dagger C_j \langle C_k^\dagger C_l \rangle \\ &\quad - \langle C_i^\dagger C_j \rangle C_k^\dagger C_l + \langle C_i^\dagger C_j \rangle \langle C_k^\dagger C_l \rangle \end{aligned} \quad (4.22)$$

Der Spinindex ist in den Operator-Indizes enthalten. Bildet man nun den Erwartungswert von Gleichung 4.22, so bekommt man für die Bewegungsgleichung der Dichtematrix des Systems im Rahmen des Peierls-PPP-Modells den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} -i\hbar \dot{\bar{\rho}}_{n,n'}^{ss'} &= \langle [H_{e-e}, \bar{\rho}]_{n,n'}^{ss'} \rangle + \left\langle [H^{SSH}, \bar{\rho}]_{n,n'}^{ss'} \right\rangle \\ &\approx \sum_m \left( \bar{\rho}_{n,m}^{ss'} h_{m,n'}^{s \ e-e} - h_{n,m}^{s \ e-e} \bar{\rho}_{m,n'}^{ss'} \right) + \left\langle [H^{SSH}, \bar{\rho}]_{n,n'}^{ss'} \right\rangle \end{aligned} \quad (4.23)$$

Der zweite Term aus der Gleichung wurde bereits im Kapitel 2 im Rahmen des SSH-Modells behandelt.  $\bar{\rho}_{n,n'}^{ss'}$  ist der Erwartungswert des Dichteoperators  $\rho_{n,n'}^{ss'}$ . Im Folgenden werden wir zur Vereinfachung für den Erwartungswert die Notation ohne Strich verwenden. Die Hartree-Fock-Matrix ist dabei definiert als:

$$h_{n,n'}^{s \ e-e} = \delta_{nn'} \sum_{s'} \sum_m \tilde{J}_{n,m} \rho_{m,m}^{s' s'} - \tilde{J}_{n,n'} \rho_{n,n'}^{ss} \quad (4.24)$$

Der erste Term beschreibt die reine Coulomb-Wechselwirkung, während der zweite den Austausch zwischen zwei Elektronen am Ort  $n$  und  $n'$  angibt. Die Fock-Matrix in dieser Form ist der Ausgangspunkt jeder numerischen Bestimmung des Grundzustandes bzw. der Dynamik eines Peierls-Systems im Rahmen des Peierls-PPP-Modells.

Durch ein spinabhängiges Dichtematrixelement wird die Fock-Matrix spinabhängig. Benutzt man diese Spinabhängigkeit bei der numerischen Bestimmung des Grundzustands bzw. der Dynamik, so spricht man von der *unrestricted* Hartree-Fock-Approximation (UHF). Hierbei werden die Korrelationseffekte zwischen den Elektronen weiter verbessert. Die Vernachlässigung der Spinabhängigkeit ist unter der *restricted* Hartree-Fock-Näherung bekannt. Dabei wird in Gleichung 4.24 bei der Bildung der Fock-Matrix über den Elektronspin summiert:

$$h_{n,n'}^{e-e} = 2\delta_{nn'} \sum_m \tilde{J}_{n,m} \rho_{m,m} - \tilde{J}_{n,n'} \rho_{n,n'} \quad (4.25)$$

Der Anteil der Elektronen-Korrelation, der durch die Anwendung der UHF gewonnen wird, ist relativ klein. Er wird auf 1 bis 2% geschätzt [Fulde, 1991]. Der dafür nötige Rechenaufwand verdoppelt sich. Da unsere Rechnungen speicher- und zeitaufwendig sind, wird hier auf die UHF verzichtet, zumal durch die künstliche Abschirmung eine akzeptable Simulation der Elektronenkorrelation erreichbar ist.

Analog zu dem SSH-Modell im Kapitel 2 wird auch beim Peierls-PPP-Modell der Grundzustand selbstkonsistent bestimmt. Die Peierls-PPP-Matrix setzt sich additiv aus der SSH-Matrix (Gleichung 2.19) und der Fock-Matrix (4.25) zusammen. So bekommt man für die Gesamt-Hamiltonmatrix für eine Peierls-Kette mit  $N$  Monomeren den Ausdruck:

$$h_{n,n'}^{PPPP} = \begin{cases} 2 \sum_k \tilde{J}_{n,k} \rho_{k,k} - \tilde{J}_{n,n} \rho_{n,n} + |e|E(t)(na + u_n) & n' = n \\ -t_0 + \alpha(u_n - u_{n-1}) - \tilde{J}_{n,n-1} \rho_{n,n-1} & n' = n-1, \quad n = 2, \dots, N \\ -t_0 + \alpha(u_{n+1} - u_n) - \tilde{J}_{n,n+1} \rho_{n,n+1} & n' = n+1, \quad n = 1, \dots, N-1 \\ -\tilde{J}_{n,n'} \rho_{n,n'} & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.26)$$

Um die Energieeigenwerte des Systems zu bekommen, muss man diese Hamilton-Matrix diagonalisieren. Im Unterschied zum SSH-Modell ist die Hamilton-Matrix nicht mehr tridiagonal. Die Diagonalisierung findet technisch in zwei Schritten statt, indem die Matrix zuerst auf Tridiagonalform gebracht wird, bevor man sie diagonalisiert. Bei der Lösung der Bewegungsgleichungen zeigt



sich beim Peierls-PPP-Modell, dass die Hamilton-Matrix von den komplexen Dichtematrixelementen abhängt. Dadurch erhöht sich der Rechenaufwand auf drastische Weise. Dies ist aber nur dann von Bedeutung, wenn man die Zeitabhängigkeit des Energiespektrums oder der Besetzungszahlen bestimmen möchte.

Als nächsten Schritt bestimmen wir nun die Gesamtenergie des Systems. Sie setzt sich additiv aus der potenziellen und der elektronischen Energie zusammen. Die elektronische Energie hat jetzt wegen der zusätzlichen Wechselwirkungen eine andere Form.

$$E_{elec} = 2 \sum_{nn'} h_{n,n'}^{PPPP} \rho_{n',n} - \sum_{nn'} h_{n,n'}^{e-e} \rho_{n',n} \quad (4.27)$$

Hierbei muss man beachten, dass die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht doppelt gezählt wird. Nach einigen Umformungen erhält man:

$$\begin{aligned} E_{elec} = & U \sum_{n=1}^N \rho_{n,n}^2 + 2 \sum_{n=1}^N \sum_{k=1, k \neq n}^N J_{n,k} \rho_{k,k} \rho_{n,n} + 4 \sum_{n=2}^N (-t_0 + \alpha(u_n - u_{n-1})) \Re \rho_{n-1,n} \\ & - 2 \sum_{n=2}^N J_{n,n-1} |\rho_{n,n-1}|^2 - \sum_{n,n' \neq n, n \pm 1}^N J_{n,n'} |\rho_{n,n'}|^2 \end{aligned} \quad (4.28)$$

Bei der Minimierung der Gesamtenergie des Systems bezüglich der Gitterauslenkungen  $u_n$  folgt analog zum SSH-Modell ein lineares Gleichungssystem für die Gitterauslenkungen, das gelöst werden muss.

$$\begin{aligned} -K(2u_l - u_{l-1} - u_{l+1}) = & 4\alpha(\Re \rho_{l-1,l} - \Re \rho_{l,l+1}) - 2(V_{l+1,l}^o \beta_{l+1,l}^o |\rho_{l+1,l}|^2 \\ & - V_{l,l-1}^o \beta_{l,l-1}^o |\rho_{l,l-1}|^2) + 4 \sum_{n=1, n \neq l}^N V_{n,l}^{o,e} \beta_{n,l}^{o,e} \rho_{l,l} \rho_{n,n} \\ & - 2 \sum_{n \neq l, l \pm 1}^N V_{n,l}^{o,e} \beta_{n,l}^{o,e} |\rho_{n,l}|^2 \end{aligned} \quad (4.29)$$

Hierbei läuft der Index  $l$  von 2 bis  $N-1$ . Bei der selbstkonsistenten Bestimmung des Grundzustandes besteht die Iteration aus der Diagonalisierung der Hamilton-Matrix, der Bestimmung der Gesamtenergie des Systems und schließlich der Minimierung dieser Größe bezüglich der Gitterauslenkungen. Die neu gewonnenen Gitterauslenkungen werden dann in die Hamilton-Matrix eingesetzt und damit kann die gesamte Prozedur wiederholt werden, bis die gewünschte Konvergenz eintritt. Auch in diesem Fall werden feste

Kettenenden als Randbedingungen gewählt ( $u_1 = u_N = 0$ ). Bei der Besetzung der Energieeigenzustände wird eine neutrale Kette, d.h. die Halbbandfüllung als Startbesetzung verwendet.

Ausgehend von dem berechneten Grundzustand kann man nun die Dynamik des elektronischen Systems und des Gitters verfolgen. Auch im Rahmen des Peierls-PPP-Modells sind die beiden Untersysteme miteinander gekoppelt. Die Dynamik des Gesamtsystems beruht auf der simultanen Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung der Gitterauslenkungen und der Schrödinger-Gleichung für das System der  $P_z$ -Elektronen. Für das Gitter sieht die Bewegungsgleichung wie folgt aus:

$$M_l \ddot{u}_l = \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[ H^{SSH} + H_{e-e}, P_l \right] \right\rangle \quad (4.30)$$

$P_l$  ist der zu  $u_l$  kanonisch konjugierte Impulsoperator. Der erste Term des Kommutators ist in Kapitel 2 ausgerechnet worden. Noch zu bestimmen ist der Kommutator des Coulomb-Hamiltonians mit dem Impulsoperator. Bildet man noch den Erwartungswert des Kommutators, so bekommt man die explizite Bewegungsgleichung des Gitters im Peierls-PPP-Modell.

$$\begin{aligned} \ddot{u}_l = & \frac{2\omega_0^2}{K} \left[ -2\alpha(\Re\rho_{l,l-1} - \Re\rho_{l,l+1}) - \frac{K}{2}(2u_l - u_{l-1} - u_{l+1}) \right. \\ & - 2 \sum_{n \neq l} V_{n,l}^{o,e} \beta_{n,l}^{o,e} \rho_{n,n} \rho_{l,l} - V_{l,l-1}^o \beta_{l,l-1}^o |\rho_{l,l-1}|^2 \\ & \left. + V_{l+1,l}^o \beta_{l+1,l}^o |\rho_{l+1,l}|^2 + \sum_{n \neq l, l \pm 1} V_{n,l}^{o,e} \beta_{n,l}^{o,e} |\rho_{n,l}|^2 \right] \end{aligned} \quad (4.31)$$

Die Dynamik der Elektronen ist durch die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix gegeben:

$$i\hbar \dot{\rho}_{l,l'} = \left[ \left( H^{SSH} + H_{e-e} \right), \rho \right]_{l,l'} \quad (4.32)$$

Der erste Term des Kommutators ist unter dem SSH-Modell ausgerechnet worden. Der Wechselwirkungsanteil ist durch seine explizite Abhängigkeit von der Dichtematrix eine komplexe Größe. Wir zerlegen die Bewegungsgleichungen der Dichtematrix in Real- und Imaginäranteil:

$$\Re \dot{\rho}_{l,l'} = \frac{1}{\hbar} \left( [\Re h^{PPP}, \Im \rho]_{l,l'} + [\Im h^{PPP}, \Re \rho]_{l,l'} \right) \quad (4.33)$$

$$\Im \dot{\rho}_{l,l'} = -\frac{1}{\hbar} \left( [\Re h^{PPP}, \Re \rho]_{l,l'} - [\Im h^{PPP}, \Im \rho]_{l,l'} \right) \quad (4.34)$$

Bei der Lösung der Bewegungsgleichungen des Gitters bzw. der Dichtematrix wird wie beim SSH-Modell das Runge-Kutta-Verfahren in vierter Ordnung verwendet. Als Observable nehmen wir wieder den Ordnungsparameter  $\phi_n(t)$ , die Ladungsdichte  $D_n(t)$  und die makroskopische Polarisation. Als Startkonfiguration wird die durch das iterative Verfahren gewonnene Grundzustandskonfiguration der Peierls-Kette verwendet.

## 4.2 Der Parametersatz im PPP-Modell

Im Rahmen des SSH-Modells beschränkten sich die Modell-Parameter auf die drei Arten der Wechselwirkungen im System. Mit dem Transferintegral  $t_0$  wird die Stärke des Elektron-Hoppings von einem Gitterplatz zum benachbarten gegeben. Der Parameter  $\alpha$  gibt an, wie stark die  $P_z$ -Elektronen an das Gitter koppeln. Bei der klassischen Behandlung des Gitters wird schließlich eine Federkonstante  $K$  verwendet. Wie bereits erwähnt, wurden diese Parameter so bestimmt, dass experimentelle Größen, wie die Peierls-Lücke oder die mittlere Auslenkungsamplitude der Gitteratome angefitet werden konnten. Mit der Erweiterung des SSH-Modells, indem nun die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den  $P_z$ -Elektronen berücksichtigt wurde, erweitert sich der Parametersatz. Zu den ursprünglichen SSH-Parametern kommen noch Wechselwirkungsparameter wie das Onsite-Matrixelement  $U$  und die inverse Abschirmungslänge  $\zeta$  hinzu. Es ist ersichtlich, dass die SSH-Parameter nicht für das erweiterte Modell übernommen werden können. Eine konsistente Methode zur simultanen Bestimmung des gesamten Parametersatzes ist erforderlich.

Ausgangspunkt solcher Parametererweiterung ist das Peierls-Extended-Hubbard-Modell. Der Parametersatz umfasst in diesem Fall, neben den SSH-Parametern, noch das Onsite-Matrixelement  $U$ , das Nächste-Nachbar-Matrixelement  $V$  und die Abschirmungsstärke  $\zeta$ . Die modellunabhängigen Parameter  $a$  bzw.  $U_0$  sind durch 1.23 Å bzw. 11.13 eV gegeben. Wieder basiert die Parameterbestimmung auf dem "Anfitten" der experimentellen Größen. Als Ausgangspunkt betrachten wir den Modell-Hamiltonian des Systems im Peierls-Extended-Hubbard-Modell:

$$H^{PEH} = \sum_{n,s} \left( -t_n (\rho_{n,n+1}^s + \rho_{n+1,n}^s) + \frac{1}{2} U \rho_{n,n}^s \rho_{n,n}^{-s} + V_n \rho_{n,n}^s \sum_{s'} \rho_{n+1,n+1}^{s'} \right)$$

$$+\frac{1}{2}K \sum_n (u_n - u_{n+1})^2 \quad (4.35)$$

wobei  $t_n = t_0 + \alpha(u_n - u_{n+1})$  und  $V_n = V + \beta(u_n - u_{n+1})$  ist. Diesen Hamiltonian erhält man, wenn im Peierls-PPP-Hamiltonian die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt wird. Dabei gilt:  $V = V_{l,l+1}^o$  und  $\beta = \beta_{l,l+1}^o$ .

Im Grundzustand liegt eine dimerisierte Kette vor. Dies bedeutet eine alternierende Auslenkungsamplitude der Gitteratome. Es ergeben sich bei einer mittleren Auslenkungsdifferenz  $v_n = u_n - u_{n+1}$  die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} v_n &= (-1)^n v \\ t_n &= t + (-1)^n t' & t' &= \alpha v \\ V_n &= V + (-1)^n V' & V' &= \beta v \end{aligned} \quad (4.36)$$

Weiterhin werden nur drei Konfigurationen der eindimensionalen Kette betrachtet. Die erste Möglichkeit ist die für uns wichtige Bindungslängenwelle, *bond order wave* (BOW), die als direkte Folgerung des Peierls-Übergangs gilt. Im Kapitel 2 wurde der Grundzustand einer Peierls-Kette im Rahmen des SSH-Modells bestimmt und dabei die BOW gefunden. Diese kann als durch die Elektron-Phonon-Kopplung hervorgerufenen Muster alternierend kurzer und langer Bindungen veranschaulicht werden. Ein zweites Muster, und zwar aus alternierend großen Ladungsdichten auf den Gitterplätzen, gibt die zweite Konfiguration des Gitters, und zwar die Ladungsdichtewelle, *charge density wave* (CDW). Die letzte Konfiguration ist schließlich eine Spindichtewelle, *spin density wave* (SDW). Sie entsteht, wenn eine Spinentartung bei der zweifachen Besetzung jedes Gitterplatzes stattfindet.

Bei der Bestimmung des Hartree-Fock-Hamiltonians treten Erwartungswerte der Form  $\langle \rho_{n,n}^s \rangle$  bzw.  $\langle \rho_{n,n+1}^s \rangle$  auf, die man durch die BOW  $\tilde{p}$ , die CDW  $\tilde{q}$  und die SDW  $\tilde{m}$  ausdrücken kann:

$$\begin{aligned} \langle \rho_{n,n}^s \rangle &= \frac{1}{2} (1 + (-1)^n (\tilde{q} + s\tilde{m})) \\ \langle \rho_{n,n+1}^s \rangle &= \frac{1}{2} (p + (-1)^n \tilde{p}) \end{aligned} \quad (4.37)$$

Für eine neutrale Kette mit vollem  $\pi$ -Band und leerem  $\pi^*$ -Band kann man nun Stabilitätsbedingungen für Phasen der Peierls-Kette herleiten, indem man die Erwartungswerte  $\langle \rho_{n,n}^s \rangle$  bzw.  $\langle \rho_{n,n+1}^s \rangle$  explizit ausrechnet. Dies

möchten wir hier nicht ausführlich behandeln. Vielmehr verweisen wir auf die Arbeit von Mertsching [Mertsching, 1999]. Durch die Minimierung der Gesamtenergie des Systems bekommt man nach einigen Umformungen Bedingungen für das Vorliegen der drei unterschiedlichen Phasen, BOW, CDW und SDW. Das Modell enthält sechs Parameter  $t_0$ ,  $\alpha$ ,  $K$ ,  $U$ ,  $V$  und  $\beta$ , die aus den als bekannt betrachteten Größen: Bandbreite, Peierls-Lücke, mittlere Auslenkungsamplitude und optische Phononfrequenz berechnet werden.

In der Arbeit vom Mertsching [Mertsching, 1999] wurde mit Hilfe dieser

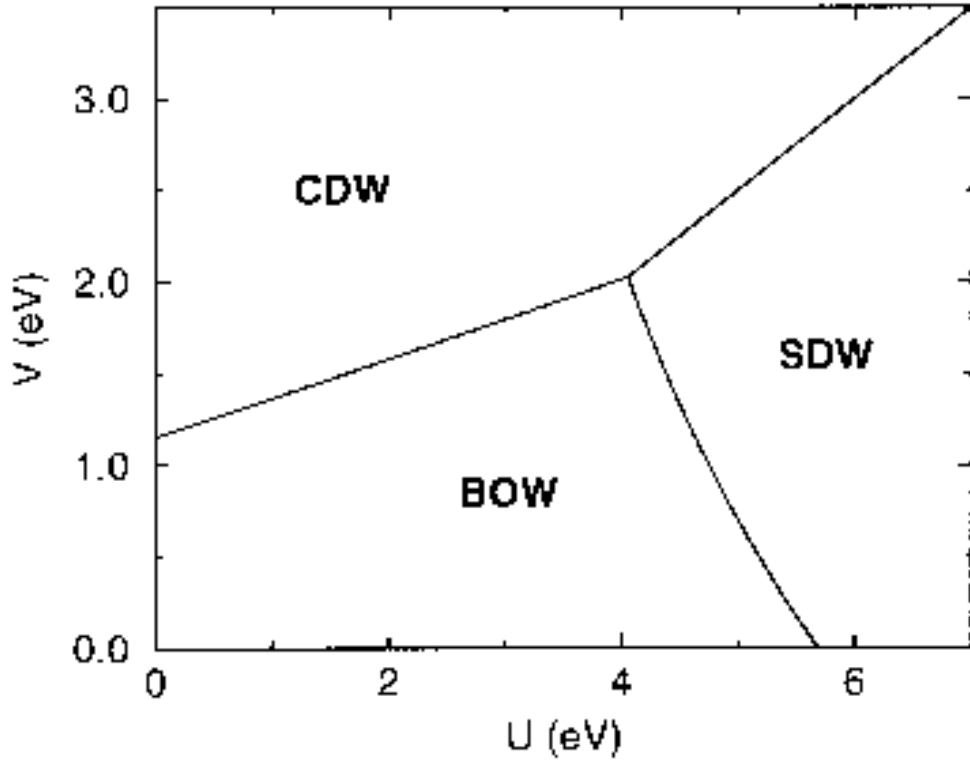


Abbildung 4.1: Das Phasendiagramm in der  $U$ - $V$ -Fläche für die Bandbreite  $W = 12eV$ , Peierls-Lücke  $E_{gap} = 1.8eV$ ,  $\alpha = 5.3eV/\text{\AA}$ ,  $\beta/V = 0.58/\text{\AA}$  und  $K = 47.3eV/\text{\AA}^2$ . Nach [Mertsching, 1999].

Überlegungen ein Beispiel für den Parametersatz angegeben. Weiterhin wurde ein  $U$ - $V$ -Phasendiagramm mit den verschiedenen Phasen aufgestellt (Abbildung 4.1). Es existiert ein kritischer Wert von  $U$ , der hier als  $U_c$  bezeichnet

wird. Dieses kritische Onsite-Matrixelement hängt von fünf Parametern ab, und zwar  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $K$ ,  $t_0$ , und  $V$ . Für  $V$ -Werte, die kleiner sind als  $U_c/2$ , können alle drei Phasen existieren. Ist nun  $V$  größer als  $U_c/2$ , existiert keine BOW-Phase mehr. Die SDW folgt bei  $U$ -Werten, die größer sind als  $2V$ , und die CDW für  $U$ -Werte kleiner als  $2V$ . Hier erkennt man wieder die  $U = 2V$  Grenze, die vom Extended-Hubbard-Modell her bekannt ist. In diesem Wertebereich von  $U$  und  $V$  ist die Coulomb-Wechselwirkung so stark, dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die für die BOW verantwortlich ist, keine Rolle mehr spielt. Erst für kleinere Coulomb-Kräfte überwiegt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, und die BOW wird stabil.

Trotz des physikalischen Verständnisses des vorgestellten Phasendiagramms auf der  $U$ - $V$ -Ebene ist seine anschauliche Bedeutung, vor allem beim Übergang zu dem Peierls-PPP-Modell, nicht sehr überzeugend. Daher werden jetzt die gleichen Überlegungen in einem anderen Parameter-Raum durchgeführt. Hierbei werden, statt der Coulomb-Matrixelemente  $U$  und  $V$ , die Dielektrizitätskonstante der  $\sigma$ -Elektronen  $\epsilon_\infty$  und die inverse Abschirmungslänge  $\zeta$  als variable Parameter für das Phasendiagramm gewählt. Man muss dann die Beziehungen zwischen den alten ( $U$ ,  $V$ ) und den neuen Parametern ( $\epsilon_\infty$ ,  $\zeta$ ) herstellen.  $U$  und  $\epsilon_\infty$  sind umgekehrt proportional zueinander und die zweite Beziehung bekommt man, wenn man das Nächste-Nachbar-Matrixelement  $V_{n,n-1}^o$  aus Gleichung 4.19 berechnet:

$$U = \frac{U_0}{\epsilon_\infty} \quad \text{bzw.} \quad V = V_{n,n-1}^o = U \frac{\exp(2/\sqrt{3}a\zeta)}{\sqrt{1 + \frac{4a^2}{3r_0^2}}} \quad (4.38)$$

Die zweite Gleichung kann man nun nach  $\zeta$  auflösen, und so erhält man eine Funktion  $\zeta$  die von  $U$  und  $V$  abhängt. Abbildung 4.2 zeigt das umgewandelte Phasendiagramm in der neuen Ebene für die vorgegebenen experimentellen Werte. Auffällig ist ein großer Bereich, in dem keine Lösungen für den Grundzustand existieren. Es ist z.B. im Falle eines nicht abgeschirmten Coulomb-Potenzials, d.h. für  $\zeta=0$ , erst bei sehr großen dielektrischen Konstanten (ab  $\epsilon_\infty \approx 3.4$ ) eine Lösung möglich. Bei solchen Werten der dielektrischen Konstante ist aber das Onsite-Matrixelement unrealistisch klein. Auch sehr kleine Werte für  $\epsilon_\infty$  führen mit beliebigen Abschirmungsstärken zu keiner Lösung des Systems. Da wir uns für die BOW interessieren, wird der Wert  $\zeta=0.5 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt. Ausgehend von diesem Wert geben wir jetzt

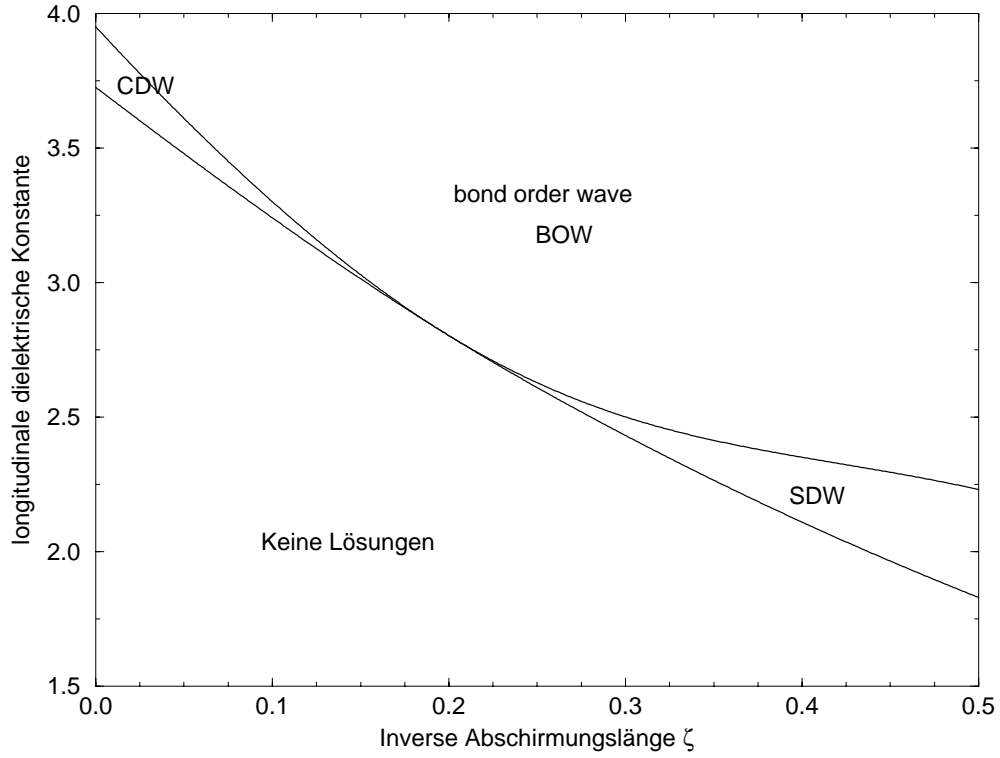


Abbildung 4.2: Das Phasendiagramm in der  $\epsilon_\infty$ - $\zeta$ -Ebene. Die Peierls-Lücke beträgt 1.8 eV,  $u_0=0.026 \text{ \AA}$  und die optische Phononfrequenz 0.181 eV

den Parametersatz an, der im nächsten Abschnitt verwendet wird.

Transferintegral	$t_0 = 2.533 \text{ eV}$
Elektron-Phonon-Konstante	$\alpha = 5.166 \text{ eV/\AA}$
Federkonstante des Gitters	$K = 46.962 \text{ eV/\AA}^2$
Onsite-Matrixelement	$U_0 = \epsilon_\infty U = 11.13 \text{ eV}$
Abschirmung	$\zeta = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$
Dielektrische Konstante	$\epsilon_\infty = 2.5$

Mit diesen Werten beträgt die Peierls-Lücke 1.8 eV, die mittlere Auslenkungsamplitude  $0.026 \text{ \AA}$  und die optische Phononfrequenz 0.181 eV.

Die bisherigen Überlegungen über den Parametersatz erfolgten im Rahmen des Peierls-Extended-Hubbard-Modells. Unsere Rechnungen werden zwar im Rahmen des Peierls-PPP-Modells durchgeführt, die obigen Parameter-Werte werden aber auch für die Berechnung der langreichweitigen Matrixelemente verwendet (Gleichungen 4.19 und 4.20). Dies ist gerechtfertigt, da die experimentellen Größen Energielücke bzw. mittlere Auslenkungsamplitude sich trotz der Hinzunahme der langreichweitigen Wechselwirkungselemente kaum verändern.

## 4.3 Numerische Ergebnisse und Diskussion

### 4.3.1 Grundzustand und Dynamik

In diesem Abschnitt wird über die numerisch erzielten Ergebnisse im Rahmen des Peierls-PPP-Modells berichtet. Basierend auf dem im Abschnitt 4.1 erläuterten linearen Gleichungssystem für die atomaren Auslenkungen wird zunächst der Grundzustand einer diskreten Peierls-Kette ausgerechnet. Hierbei unterscheidet sich die Hauptschleife der Iteration im Wesentlichen nicht von dem Fall des SSH-Modells. Als erster Schritt wird die Hamilton-Matrix (Gleichung 4.27) diagonalisiert und die Eigenwerte bzw. Eigenfunktionen bestimmt. Mit den berechneten Dichte- und Coulomb-Matrixelementen kann man nun das lineare Gleichungssystem (Gleichung 4.30) lösen und die neuen Auslenkungen berechnen. Mit dieser Iteration wird der Grundzustand bei Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung sehr langsam erreicht. Als Abhilfe benutzt man zwei verschachtelte Iterationen, um die erwünschte Konvergenz zu erzielen. Bevor man das Gleichungssystem für die Auslenkungen löst, führt man eine innere Iteration durch, durch die eine Art “Relaxieren” der  $P_z$ -Elektronen stattfindet. Bei festen Auslenkungen werden die Hamilton-Matrix diagonalisiert und die Dichtematrixelemente bestimmt, die wiederum in die Hamilton-Matrix neu eingesetzt werden. Diese elektronische Hartree-Fock Schleife wird so lange durchgeführt, bis die Dichtematrixelemente kaum Änderungen zeigen. Nach der gewünschten Konvergenz löst man dann das lineare Gleichungssystem für die Auslenkungen. Diese Methode hat sich als äußerst effizient erwiesen, zumal sie im Rahmen der Born-Oppenheimer-Approximation nicht unphysikalisch ist.

Aufgrund der unterschiedlichen Wege zur Bestimmung der Modellparameter ist ersichtlich, dass ein direkter Vergleich zwischen dem Grundzustand im



SSH-Modell und im Peierls-PPP-Modell nicht möglich ist. Eine qualitative Gegenüberstellung ist jedoch möglich. Für eine Peierls-Kette mit 200 Monomeren wurde der Grundzustand mit und ohne Coulomb-Wechselwirkung berechnet. In beiden Fällen ist der erwartete cosinus-förmige Verlauf zu sehen. Die energetische Lücke ist im Falle des Peierls-PPP-Modells größer als beim SSH-Modell. Im Peierls-PPP-Modell entsteht die Energielücke durch zwei Effekte, die Elektron-Phonon-Kopplung (Peierls-Lücke) und die Coulomb-Wechselwirkung (Mott-Hubbard-Lücke).

Ausgehend vom Grundzustand soll nun die Dynamik einer Peierls-Kette

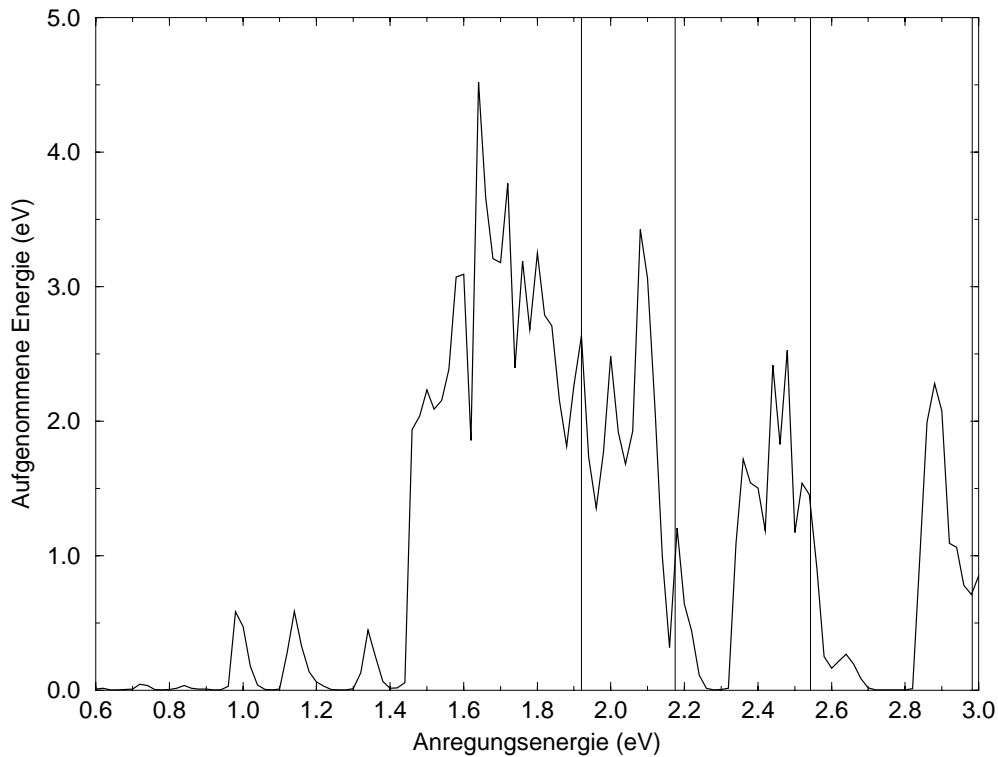


Abbildung 4.3: Absorption einer Kette mit 60 Monomeren im Peierls-PPP-Modell. Die senkrechten Linien bezeichnen die direkten elektronischen Übergangsenergien.

mit wechselwirkenden  $P_z$ -Elektronen untersucht werden. Analog zum SSH-Modell wird die Kette mit einem äußeren Laserpuls aus ihrem Gleichgewicht gebracht. Im Kapitel 2.5 wurde die numerische Absorption einer Peierls-Kette im Rahmen des SSH-Modells diskutiert. Man kann nun untersuchen,

welche Modifikationen die Coulomb-Wechselwirkung für das numerische Absorptionsspektrum bringt. Das Resultat für eine Kette mit 60 Monomeren wird in Abbildung 4.3 dargestellt. Auch unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zeigt die Absorption einen ähnlichen Verlauf wie im SSH-Modell. An den resonanten Übergängen wird Laserenergie von der Kette absorbiert. Unterhalb des ersten Übergangs ist die von der Kette aufgenommene Energie maximal. Analog zu dem SSH-Fall zeigt dieser Peak Strukturen, die auf eine Überlagerung von mehreren Übergängen zurückzuführen ist. Erst die tief im Band liegenden Übergänge werden selektiver und dadurch schmaler. Man kann auch die Verschiebung der Peaks zu kleineren Energien beobachten. Diese ist mit der durch den Laserpuls verursachten Deformation des elektronischen Spektrums zu erklären. Es bilden sich außerdem zwischen den Übergängen Regionen, wo die Kette keine Energie aufnimmt und transparent bezüglich der anregenden Frequenz bleibt. Zusammenfassend kann man behaupten, dass durch die Coulomb-Wechselwirkung keine qualitativen Änderungen stattgefunden haben.

Als nächstes soll untersucht werden, bei welchen Anregungsenergien Solitonen auf der Kette entstehen. Im Falle des SSH-Modells konnte die Bildungsenergie eines Solitons abgeschätzt werden. Diese Abschätzung gilt nicht mehr als streng, wenn man von wechselwirkenden  $P_z$ -Elektronen ausgeht. Man kann aber qualitativ feststellen, dass um die elektronischen Übergänge, wo die Absorption relativ hoch ist, im Allgemeinen Solitonen bzw. Solitonpaare entstehen. Diese sind mit der Bildung stark ausgeprägter Breather verbunden. Analog zum SSH-Modell betrachten wir einen subresonanten Fall bei der anregenden Energie von 1.46 eV, also unterhalb des Maximums der absorbierten Energie (Abbildung 4.3). Die Laser-Parameter werden aus dem SSH-Fall übernommen. Dabei werden der Ordnungsparameter, die Ladungsdichte sowie die Zeitabhängigkeit des Spektrums bzw. der Besetzungszahlen genauer untersucht. Die Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters bzw. der Ladungsdichte der Kette (Abbildung 4.4) zeigt die optische Erzeugung eines geladenen Solitonpaares, das zunächst auseinander läuft, an den Rändern der Kette reflektiert wird, bis es bei etwa 320 fs durch die starken Breather zerstört wird. Die überschüssige Energie wird für die Erzeugung von Breathern verwendet. Dies wird deutlich, wenn man sich das elektronische Spektrum anschaut (Abbildung 4.5). Die Bildung des Solitonpaares ist wieder mit der Abspaltung des höchsten Niveaus des  $\pi$ -Bandes verbunden. Dies geschieht in einem Zeitintervall zwischen 150 fs und 320 fs. Die tieferliegenden Niveaus schwingen mit der Gitterfrequenz von etwa 20 fs. Nach der

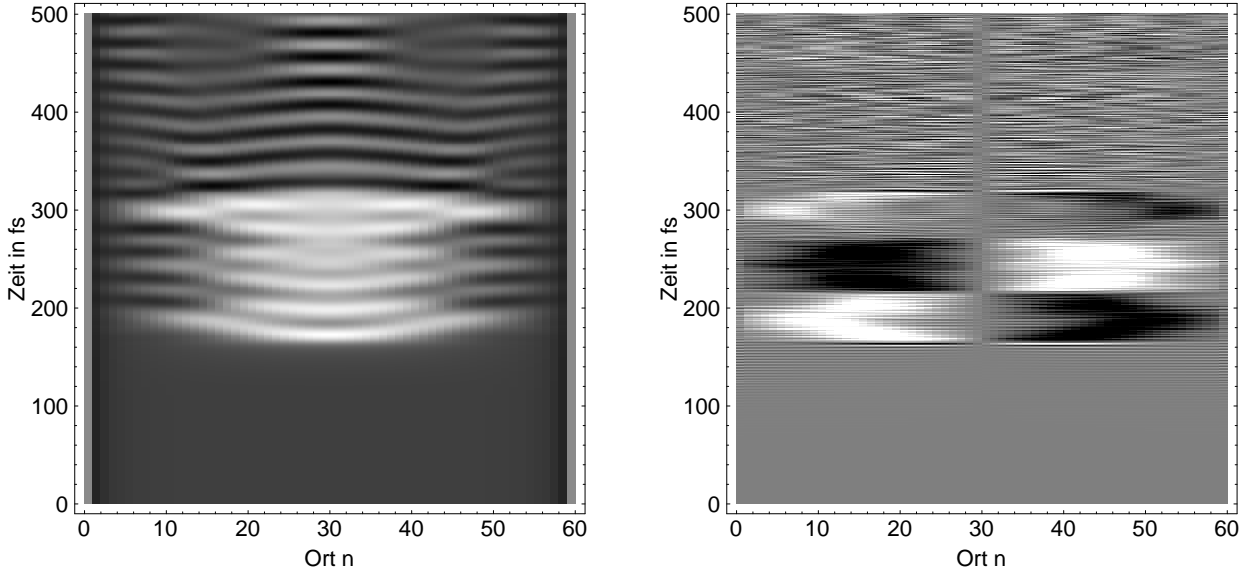


Abbildung 4.4: Der Ordnungsparameter und die Ladungsdichte einer Peierls-Kette mit 60 Monomeren im Peierls-PPP-Modell bei einer Anregungsenergie von 1.46 eV. Eine direkte Erzeugung von einem Solitonpaar findet statt. Durch die starken Breather wird es aber nach etwa 150fs zerstört.

Zerstörung des Solitonpaares verschmilzt das solitonische Niveau mit dem Band und beginnt mit der gleichen Gitterfrequenz zu schwingen. Im Ordnungsparameter ist dann eine starke Breather-Mode mitten in der Kette zu erkennen, die dem obersten Niveau im  $\pi$ -Band entspricht. Die Besetzungszahlen zeigen eine direkte Besetzung des solitonischen Zustands im  $\pi^*$ -Band, die fast eine ganze elementare Ladung beträgt. Nach der Zerstörung des Solitonpaares stellt sich die ursprüngliche Besetzung wieder ein.

In dem Zeitintervall, wo sich das Soliton-Antisoliton-Paar bildet, kann man eine Intraketten-Ladungsumverteilung an der Zeitabhängigkeit der Ladungsdichte (Abbildung 4.4, rechtes Bild) beobachten. Dabei oszilliert die Ladung symmetrisch von einer Ketten-Hälfte zur anderen mit einer Frequenz von etwa 0.4 eV. Dieser Wert entspricht der Übergangsfrequenz des höchsten Niveaus im  $\pi$ -Band zum niedrigsten im  $\pi^*$ -Band in Zeiten zwischen 160 und 320 fs. Auch unter Berücksichtigung der langreichweitigen Coulomb-Kräfte schwingt die makroskopische Polarisation mit der Frequenz des  $S_0$ -Übergangs. Der Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung beschränkt sich auf den qualitativen Verlauf des Energiespektrums.

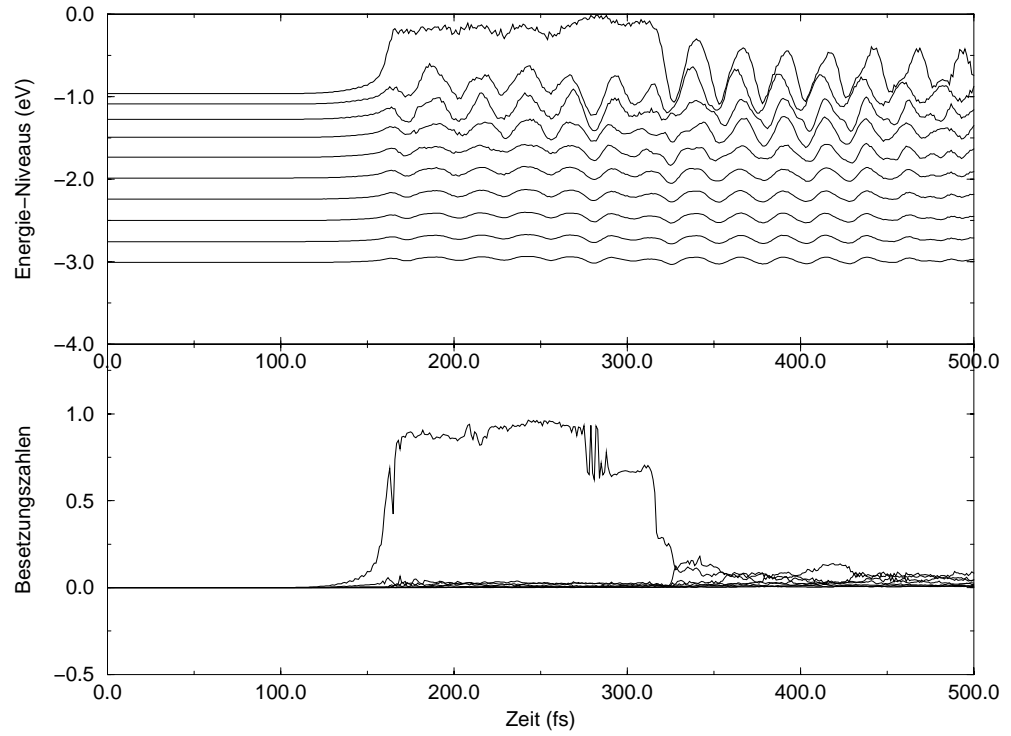


Abbildung 4.5: Das Spektrum und seine Besetzung im Falle einer Peierls-Kette mit 60 Monomeren mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung.

### 4.3.2 Die Rolle der Gitterdämpfung

Die Tatsache, dass die energetisch starken Breather die Solitonenbildung bzw. ihre Dynamik hemmen und sie schließlich zerstören, ist keine Folge der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung im Rahmen des Peierls-PPP-Modells. Dieser Effekt war bereits im SSH-Modell beobachtbar. Um nun diesen Effekt näher zu untersuchen, haben wir diese Schwingungsmoden gedämpft. Eine solche Gitterdämpfung ist nicht unphysikalisch, da das Gitter nicht ungehindert ideal schwingen kann. Die Dämpfung kann auf eine phänomenologische Art in dem Peierls-PPP-Modell eingeführt werden. Da es sich hierbei um eine Dämpfung des Gitters handelt, werden die Elektronen nur auf indirekte Weise beeinflusst. Die elektronische Dämpfung wird hier nicht behandelt. Das Gitter wird auch im Peierls-PPP-Modell

klassisch beschrieben. Die Dämpfung wirkt der Bewegung der Atome entgegen. Wir erweitern daher die Bewegungsgleichungen der atomaren Auslenkungen  $u_n$  (Gleichung 4.32) um einen Term, der proportional zu deren Geschwindigkeiten ist ( $-\gamma \dot{u}_n$ ). Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  gibt die Stärke der Dämpfung an. Die Bewegungsgleichungen der Elektronen bleiben unverändert.

An einer Peierls-Kette mit 140 Monomeren wird nun die Dynamik ohne und mit Dämpfung untersucht. Um den Effekt der Dämpfung deutlich zu machen, wird eine Anregungsenergie gewählt, bei der die von der Kette aufgenommene Energie hoch ist. Die Breather sind damit energiereich genug, um jeder Solitonenbildung entgegenzuwirken. Dies trifft zu bei einer Kette mit 140 Monomeren und einer Laserfrequenz von 2.2 eV. Die Zeitabhängigkeit des

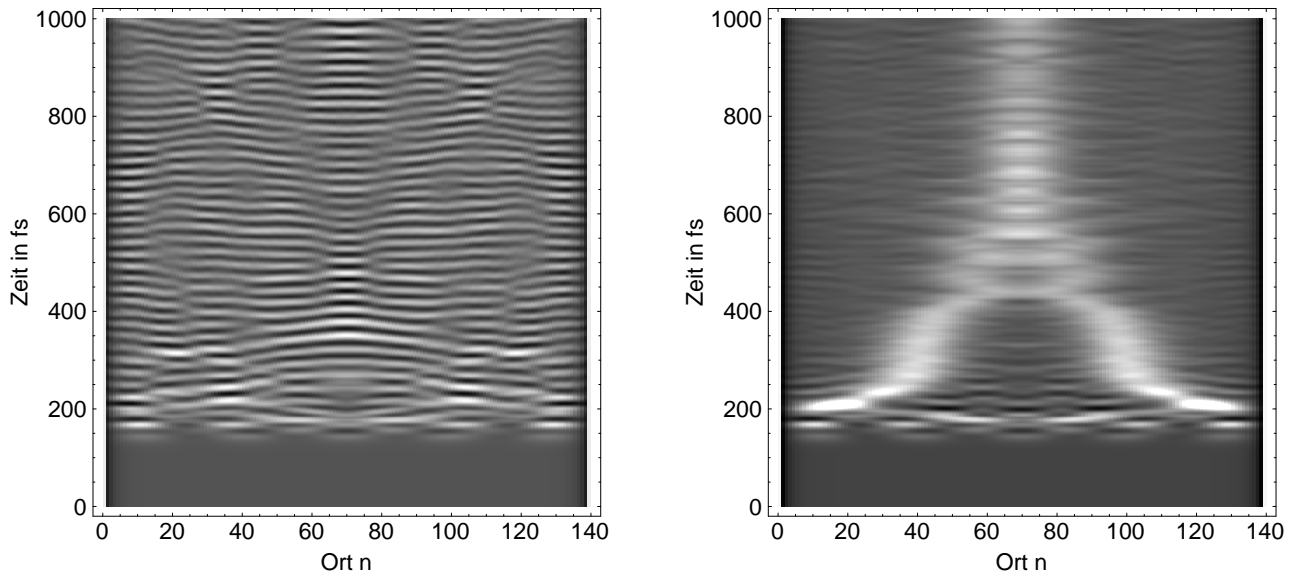


Abbildung 4.6: Ordnungsparameter einer PA-Kette im Rahmen des Peierls-PPP-Modells, ohne und mit Berücksichtigung einer Gitterdämpfung.  $\gamma=0.05 \text{ s}^{-1}$ .

Ordnungsparameters ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Auf dem linken Bild erfolgt die Anregung der Kette ohne Dämpfung. In diesem Fall findet man die Bildung von stark ausgeprägten Breathern, die mit der optischen Phononfrequenz schwingen. Bei dieser Anregungsenergie findet trotz genügend absorbierter Energie keine Solitonenbildung statt. Dies sieht man, neben dem Ordnungsparameter, am besten an der Zeitabhängigkeit des elektronischen

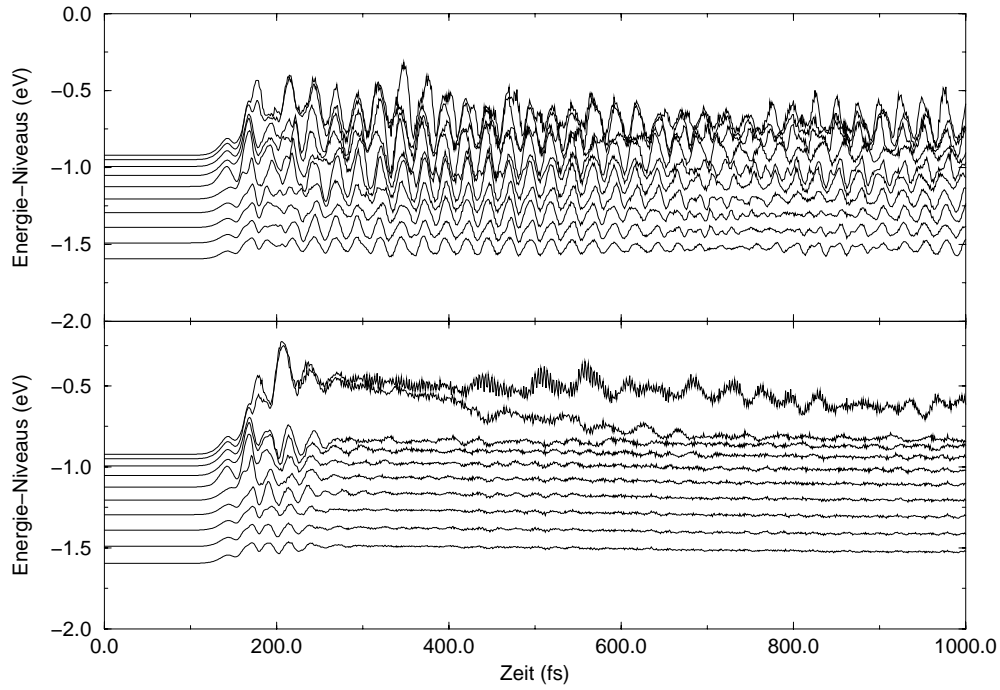


Abbildung 4.7: Zeitabhängigkeit des Energie-Spektrums einer Kette mit 140 Monomeren im Peierls-PPP-Modell. Das obere Bild entspricht dem Fall ohne Gitterdämpfung, das untere bei  $\gamma = 0.05 \text{ s}^{-1}$ .

Spektrums. Das obere Bild in der Abbildung 4.7 zeigt die Dominanz der Breather als Folge der optischen Anregung in diesem Fall. Das solitonische Niveau konnte sich nicht vom Band abspalten und schwingt mit den anderen Niveaus mit der optischen Phononfrequenz von etwa 20 fs. Als nächstes betrachtet man den gleichen Fall unter Einfluss der Gitterdämpfung. Dabei wird die Stärke der Dämpfung mit  $\gamma = 0.05 \text{ s}^{-1}$  gewählt. Besonders am Ordnungsparameter wird der Einfluss der Dämpfung deutlich. Bei der Anregung mit 2.2 eV wird zunächst das sechste Niveau besetzt. Die beiden höchsten Niveaus im  $\pi$ -Band spalten vom Band ab, und zwei Solitonpaare werden an den beiden Rändern der Kette erzeugt. Diese kommen sich räumlich in den nächsten 200 fs näher und vereinigen sich zu einem Solitonpaar, das bis 1000 fs überlebt. Am Spektrum entspricht dies der Absenkung des zweithöchsten Niveaus wieder ins Band zurück und der Bildung

einer Lücke zwischen dem höchsten und den übrigen Niveaus des  $\pi$ -Bandes. Durch die Gitterdämpfung ist die Oszillation der elektronischen Niveaus stark gedämpft. Die Zeitabhängigkeit der elektronischen Niveaus wird dadurch schwächer, und das solitonische Niveau kann sich ungehindert von den anderen abspalten.

Der Einfluss der Gitterdämpfung ist nicht auf das Peierls-PPP-Modell beschränkt. Auch im Rahmen des SSH-Modells kann die Dämpfung für eine bessere Bildung und Dynamik der Solitonen sorgen. Hier wurde nur ein Beispiel einer anregenden Frequenz gewählt. Es wurden mehrere Rechnungen durchgeführt, die den Einfluss der Dämpfung bestätigt haben. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im Rahmen des Peierls-PPP-Modells mit gedämpftem Gitter und bei Anregungsenergien, die um die resonanten elektronischen Übergänge liegen, Solitonen bzw. Solitonpaare entstehen und trotz der Coulomb-Wechselwirkung meist über mehrere Pikosekunden überleben.

### 4.3.3 Der dynamische Peierls-Effekt

Im Kapitel 2 wurde der dynamische Peierls-Effekt im Rahmen des SSH-Modells behandelt. Die Untersuchungen zur optischen Erzeugung von Solitonen bei hohen Anregungsfrequenzen haben gezeigt, dass die Laserenergie zunächst auf den hoch liegenden resonanten Übergang übertragen wird. Diese Anregung wird in einer Art Relaxation von dem angeregten Niveau in das solitonische Niveau übertragen. Dies geschieht, je nach Anregungsenergie und Kettenlänge, in einer Zeitspanne von einigen zehn Femtosekunden. Im Folgenden wird untersucht, inwieweit die Coulomb-Wechselwirkung diesen Effekt beeinflusst. Schon im letzten Abschnitt wurde bei der Untersuchung der Rolle der Gitterdämpfung ein Beispiel untersucht, wo ein solcher Effekt zu beobachten war. Bei der Zeitdynamik des Ordnungsparameters, Abbildung 4.6, wurde ein Übergang von zwei Solitonpaaren zu einem stabilen einzigen Solitonpaar beobachtet. Wir möchten im Folgenden diesen Effekt für eine andere Anregungsfrequenz diskutieren. Um die Solitonenbildung zu begünstigen, wird auch in diesem Fall das Gitter gedämpft. Die Dämpfungsstärke bleibt unverändert bei  $\gamma = 0.05s^{-1}$ . Die Laserfrequenz wird so gewählt, dass sich das anzuregende Niveau hoch im Band befindet. Außerdem soll sie nahe einer resonanten Übergangsenergie liegen, um eine maximale Energieaufnahme des Systems zu gewährleisten. Bei der Laserfrequenz von 2.37 eV wird das sechste Niveau im  $\pi^*$ -Band angeregt. Dabei

ist die aufgenommene Energie groß genug, um ein Solitonpaar erzeugen zu können. Außerdem sorgt die Dämpfung für eine Breather-freie optische Anregung.

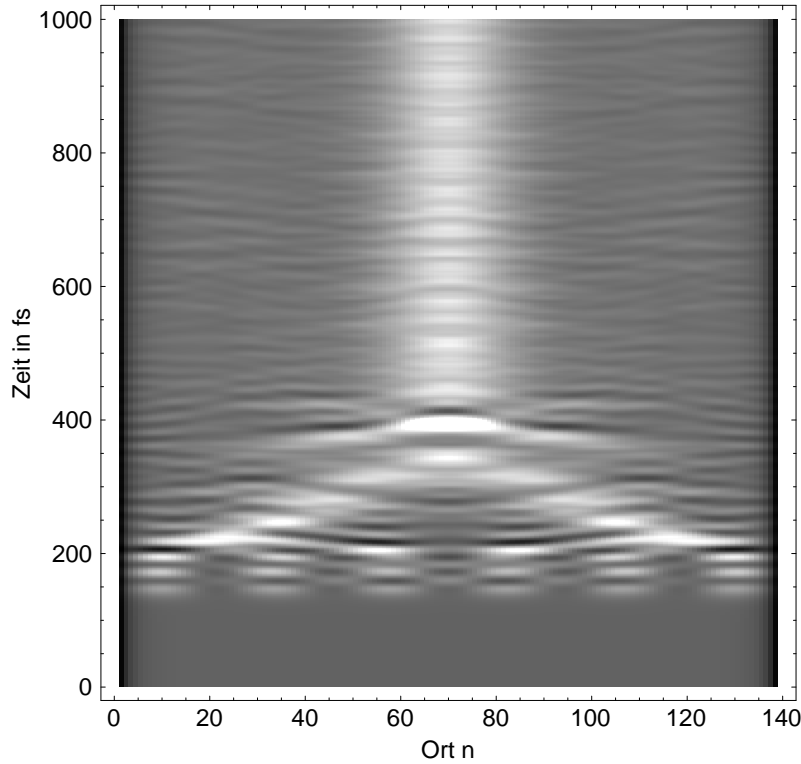


Abbildung 4.8: Der Ordnungsparameter einer Peierls-Kette mit 140 Monomeren bei einer Anregungsfrequenz von 2.37 eV. Erst ab 400 fs entsteht ein Solitonpaar und bleibt aufgrund der Gitterdämpfung bis 1000 fs stabil.

In Abbildung 4.8 ist die Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters dargestellt. Unmittelbar nach der Anregung werden sechs Solitonpaare erzeugt, die auf der gesamten Kettenlänge verteilt sind. Diese entsprechen am elektronischen Spektrum (Abbildung 4.9) der Bildung einer Lücke zwischen den sechs höchsten und den übrigen Niveaus im  $\pi$ -Band. Nach einer Zeitspanne von etwa 140 fs “wandert” die Lücke von dem sechsten Niveau zur  $\pi$ -Band-Kante und damit spaltet das solitonische Niveau vom Band ab. Diese Aufspaltung bleibt über längere Zeit erhalten. Am Ordnungsparameter beobachtet man die Verschmelzung der Solitonpaare zu einem einzigen Solitonpaar, das in der Mitte der Kette bis zu einer Pikosekunde stabil bleibt. Auch die



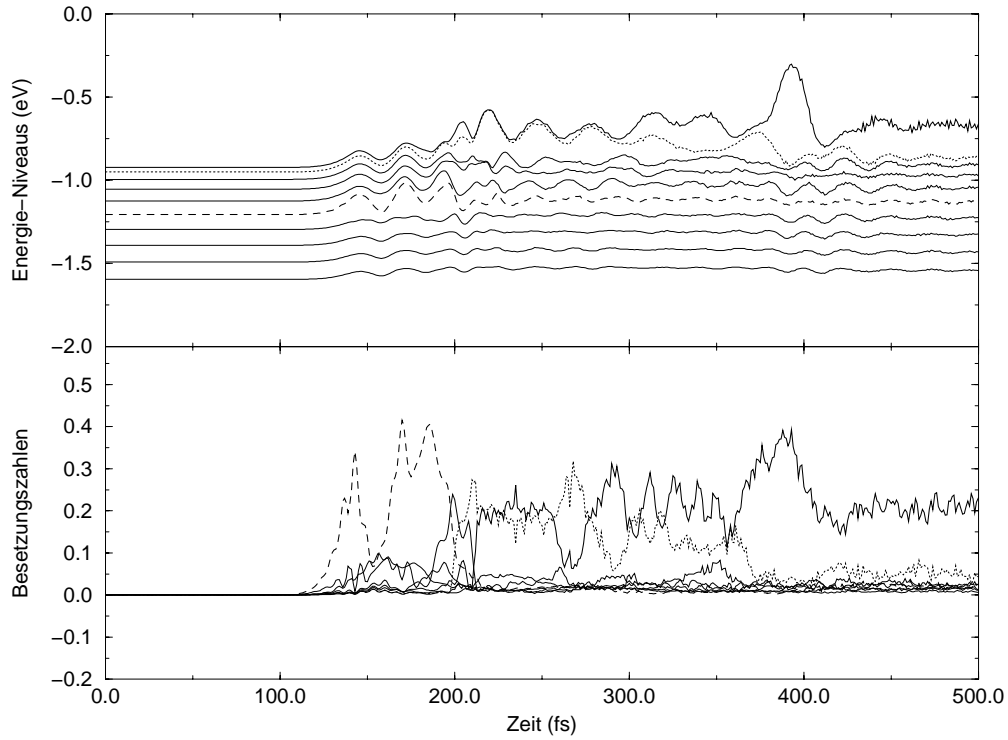


Abbildung 4.9: Das Spektrum und die Besetzung der zehn höchsten Niveaus des  $\pi$ -Bandes einer Kette mit 140 Monomeren im Peierls-PPP-Modell. Bei einer Anregungsfrequenz von 2.37 eV wird das sechste Niveau angeregt. Durch den dynamischen Peierls-Effekt wird die Anregungsenergie auf das solitonische Niveau übertragen.

Besetzung der Energieniveaus gibt Auskunft über diesen “Relaxationsprozess” (Abbildung 4.9). Unmittelbar nach der optischen Anregung (bei 150 fs) wird fast eine ganze Elementarladung auf das sechste Niveau übertragen. Zwischen 200 und 300 fs wird die Ladung auf die beiden höchsten Niveaus übertragen, wie in Abbildung 4.9 (unteres Bild) zu sehen ist. Erst ab etwa 360 fs wird die gesamte Ladung auf das solitonische Niveau fokussiert. Die weitere Zeitabhängigkeit zeigt keine zusätzlichen Änderungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen des Peierls-PPP-Modells, wo neben der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auch die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt wird, sowohl eine direkte Solitonenbildung durch subresonante optische Anregung erfolgt, als auch durch den

dynamischen Peierls-Effekt bei energiereicheren Anregungen.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden selbstlokalisierte Anregungen in Trans-Polyacetylen-Ketten in einem eindimensionalen SSH-Modell untersucht. Sowohl ihre Erzeugung als auch ihre gegenseitige Wechselwirkung wurden in einem Satz der Modellparameter weitgehend studiert. Diese Anregungen wurden optisch durch die Verwendung eines Laserpulses generiert. Hierbei wurde auf die adiabatische Dynamik verzichtet. Es konnte festgestellt werden, dass auch bei subresonanten Anregungen, d.h. für Laserfrequenzen, die kleiner sind als die Peierls-Lücke, Solitonpaare entstehen und im dissipationsfreien Fall über mehrere Pikosekunden auf der Kette überleben können. Bei Anregungen hoch im Band konnte der von Mele [Mele, 1982a] eingeführte dynamische Peierls-Effekt beobachtet und erklärt werden. Aus mehreren räumlich stark lokalisierten Solitonpaaren entsteht ein einziges Paar, das sich auf der Peierls-Kette ausbreitet. Die dabei frei werdende Energie geht in Breather über.

Eines der wichtigen Ergebnisse dieser Arbeit ist die enge Beziehung zwischen den optisch generierten Solitonpaaren und der Mischung der Gap-Zustände. In einer analytischen Beschreibung im Rahmen eines Kontinuumsmodells konnte diese Beziehung verifiziert werden und das durch das geladene Solitonpaar hervorgerufene oszillierende Dipolmoment erklärt werden. Die Oszillationsfrequenz des Dipolmoments entspricht der Energiedifferenz der Solitonpaarniveaus in der Peierls-Lücke.

Die Frage, bei welchen Anregungsfrequenzen Solitonpaare entstehen, konnte qualitativ beantwortet werden. Die von der Peierls-Kette aufgenommene Energie zeigte in Abhängigkeit von der Laserfrequenz mehrere Maxima, die

den direkten Energieübergängen der Kette entsprechen. Dort lag die aufgenommene Energie höher als die Bildungsenergie eines Solitonpaares. Nur in diesen Gebieten konnten dementsprechend Solitonpaare festgestellt werden. Sowohl gebundene als auch getrennte Solitonpaare waren bei der Dynamik der Peierls-Kette nach optischer Anregung zu finden. Nach genauer Untersuchung wurde festgestellt, dass es sich bei dem Übergang von gebundenen in getrennte Solitonpaare um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt. Bei einem Wert des Mischparameters von  $1/\sqrt{2}$  sind die beiden gemischten Gap-Zustände, der bonding- und der antibonding-Zustand, gleich stark besetzt. Für höhere Mischungswerte liegen getrennte Solitonpaare vor und die Gesamtenergie des Systems ist von der Mischungsstärke unabhängig. Bei Mischungsstärken, die kleiner sind als der Übergangswert, hängt die Gesamtenergie stark von dem Mischungsparameter ab. In diesem Fall liegt ein gebundenes Solitonpaar vor.

Ein weiteres Ziel unserer Bemühungen war die Untersuchung der Interkettenkopplung und ihres Einflusses auf die Erzeugung bzw. Dynamik der Solitonpaare. Dazu wurde das eindimensionale SSH-Modell auf ein Zwei-Ketten-System erweitert. Hierbei wurde nur eine Hopping-Wechselwirkung zwischen den jeweils auf einer Kette liegenden Elektronen berücksichtigt. Als Grundzustand des Gesamtsystems fanden wir vier Konfigurationen: matched-, mismatched-, Zweisolitonen- und Viersolitonenlösung. In Abhängigkeit der Kopplungsstärke und der Kettenlänge konnte ein Phasendiagramm gezeichnet werden. Bei realistischen Werten der Kopplungsstärke (etwa  $0.1t_0$ ) und Kettenlängen liegt die matched-Phase vor. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen sowie mit analytischen Untersuchungen an unendlich langen Ketten überein. Ausgehend von der matched- und mismatched-Konfiguration haben wir dann Solitonpaare optisch generiert und deren Dynamik über das Zwei-Ketten-System untersucht. Bei der matched-Phase verhalten sich beide Ketten wie im isolierten eindimensionalen Fall. Unabhängig von der Interkettenkopplung werden durch die Laser-Anregung ein Solitonpaar auf jeder Kette erzeugt. Die beiden Ketten sind dabei zu jedem Zeitpunkt identisch und die Dynamik der Solitonpaare ist von der der isolierten Kette nicht zu unterscheiden. Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir die mismatched-Phase als Start-Konfiguration nehmen. Diese ist nur bei höheren Kopplungsstärken realisierbar, was man mit kleineren Interketten-Abständen erreichen kann. In diesem Fall springt ein geladenes gebundenes Solitonpaar (Polaron) von einer Kette auf die benachbarte. Hierbei wird nur die lokalisierte Verzerrung von einer Kette auf die andere übertragen.

Die Ladungsdichteverteilung jeder Kette bleibt erhalten. Die Gesamtladung jeder Kette hat dagegen ein zeitlich oszillierendes Verhalten. Es findet ein Ladungstransfer zwischen den beiden Ketten statt. Mit einer Periode, die der doppelten Kopplungsstärke entspricht, springt fast ein ganzes Elektron von einer Kette auf die andere.

Unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den  $P_z$ -Elektronen wurden im Rahmen eines auf dem SSH-Modell und dem Pariser-Parr-Pople (PPP) basierenden Modells (Peierls-PPP-Modell) Untersuchungen zur Dimerisierung bzw. zur Erzeugung von Solitonpaaren durchgeführt. An dieser Stelle konnte der SSH-Parametersatz nicht mehr verwendet werden. Basierend auf einer Arbeit von Mertsching [Mertsching, 1999] konnte ein Parametersatz für das Peierls-PPP-Modell erarbeitet werden. Besonders wichtig war das Verhältnis zwischen dem Onsite- und den langreichweitigen Matrixelementen. Neben der statischen Abschirmung, die auf die  $\sigma$ -Elektronen zurückzuführen ist, musste noch eine Abschirmung definiert werden, die die durch die mean-field-Approximation verlorengegangene Korrelation zwischen den  $P_z$ -Elektronen simulieren soll. In Abhängigkeit dieser beiden Parameter, der dielektrischen Konstante der  $\sigma$ -Elektronen  $\epsilon_\infty$  und der inversen Abschirmungskonstante  $\xi$  wurde ein Phasendiagramm für die drei zu erfassenden Phasen, Bond Order Wave (BOW), Charge Density Wave (CDW) und Spin Density Wave (SDW) aufgestellt. An diesem Diagramm wurde ein Punkt aus dem Bereich gewählt, wo die von uns zu untersuchende BOW vorliegt. Im Grundzustand besteht die Energielücke aus zwei Anteilen. Der erste Anteil ist auf den Peierls-Effekt bzw. die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zurückzuführen, während der zweite aus der Coulomb-Wechselwirkung folgt und in der Literatur als Mott-Hubbard-Lücke bekannt ist. Ausgehend von diesem Grundzustand konnten auch im Rahmen des Peierls-PPP-Modells Solitonpaare optisch erzeugt werden. Sowohl die direkte Anregung als auch eine durch den dynamischen Peierls-Effekt bedingte "späte" Solitonerzeugung konnten festgestellt werden. Auffällig war dabei die Erzeugung der starken Breather, die das Solitonpaar zerstörten. Diese konnten aber durch die Berücksichtigung der Gitterdämpfung abgeschwächt werden. In einer Vergleichsstudie wurde die Dynamik eines Solitonpaares einmal ohne und einmal mit Dämpfung untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass die Gitterdämpfung die Erzeugung und vor allem die Stabilität der Solitonpaare auf den Polymer-Ketten fördert.

# Literaturverzeichnis

- [Abe, 1993] Abe, S. (1993). *Relaxation in Polymers*, page 215. World Scientific.
- [Ashcroft and Mermin, 1975] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1975). *Solid State Physics*, page 626. W. B. Saunders Company.
- [Baeriswyl et al., 1988] Baeriswyl, D., Horsch, P., and Maki, K. (1988). *Phys. Rev. Lett.*, 60:70.
- [Baeriswyl and Maki, 1983] Baeriswyl, D. and Maki, K. (1983). *Phys. Rev. B*, 28:2068.
- [Baeriswyl and Maki, 1988] Baeriswyl, D. and Maki, K. (1988). *Phys. Rev. B*, 38:8135.
- [Baughman and Moss, 1982] Baughman, R. H. and Moss, G. (1982). *J. Chem. Phys.*, 77:6321.
- [Bishop et al., 1984] Bishop, A. R., Campbell, D. K., Lomdahl, P. S., Horowitz, B., and Phillpot, S. R. (1984). *Phys. Rev. Lett.*, 52:671.
- [Blackman and Sabra, 1990] Blackman, J. A. and Sabra, M. K. (1990). *Polymer*, 31:621.
- [Blackman and Sabra, 1993] Blackman, J. A. and Sabra, M. K. (1993). *Phys. Rev. B*, 47:15437.
- [Bleier et al., 1988] Bleier, H., Roth, S., Shen, Y. Q., Schaefer-Siebert, D., and Leising, G. (1988). *Phys. Rev. B*, 38:6031.
- [Block, 1996] Block, S. (1996). *Nichtlineares optisches Kurzzeitverhalten konjugierter Polymere*. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin.

- [Block and Streitwolf, 1996] Block, S. and Streitwolf, H. W. (1996). *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:889.
- [Bohm and Pines, 1953] Bohm, D. and Pines, D. (1953). *Phys. Rev.*, 92:609.
- [Brazovskii and Kirova, 1981a] Brazovskii, S. A. and Kirova, N. (1981a). *JETP Lett.*, 33:4.
- [Brazovskii and Kirova, 1981b] Brazovskii, S. A. and Kirova, N. (1981b). *Pris'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 33:6.
- [Campbell and Bishop, 1981] Campbell, D. K. and Bishop, A. R. (1981). *Phys. Rev. B*, 24:4859.
- [Campbell et al., 1988a] Campbell, D. K., Gammel, J. T., and Jr., E. Y. L. (1988a). *Phys. Rev. B*, 38:12043.
- [Campbell et al., 1988b] Campbell, D. K., Gammel, J. T., and Jr., E. Y. L. (1988b). *Synth. Met.*, 27:A9.
- [Campbell et al., 1990] Campbell, D. K., Gammel, J. T., and Jr., E. Y. L. (1990). *Phys. Rev. B*, 42:475.
- [Campbell et al., 1983] Campbell, D. K., Schonfeld, J., and Wingate, C. A. (1983). *Physica D*, 9:1.
- [Campbell, 1984] Campbell, D. K. (1984). *Dynamical Problems in Soliton Systems*, page 176. Springer Verlag, s.takeno edition.
- [Chandross and Hicks, 1999] Chandross, M. and Hicks, J. C. (1999). *Phys. Rev. B*, 59:9699.
- [DeRaedt, 1996] DeRaedt, H. (1996). *Annu. Rev. Comput. Phys.*, 4:107.
- [Dressel et al., 1994] Dressel, M., Schweitzer, D., and Keller, H. J. (1994). *Phys. Bl.*, 50:1145.
- [Edwards and Feast, 1980] Edwards, J. H. and Feast, W. J. (1980). *Polymer*, 21:595.
- [Etemad et al., 1981] Etemad, S., Mitani, T., M.Ozaki, Chung, T. C., Heeger, A. J., and Mac-Diarmid, A. G. (1981). *Solid State Commun.*, 40:75.

- [Fesser, 1988] Fesser, K. (1988). *Synth. Met.*, 25:1.
- [Fincher et al., 1982] Fincher, C. R., Chen, C. E., Heeger, A. J., MacDiarmid, A. G., and Hastings, J. B. (1982). *Phys. Rev. Lett.*, 48:100.
- [Flood and Heeger, 1983] Flood, J. D. and Heeger, A. J. (1983). *Phys. Rev. B*, 28:2356.
- [Fukutome, 1989] Fukutome, H. (1989). *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 188:337.
- [Fulde, 1991] Fulde, P. (1991). *Electron Correlations in Molecules and Solids*, volume 100 of *Solid-State Sciences*. Springer Verlag.
- [Fulde, 1995] Fulde, P. (1995). *Electron Correlations in Molecules and Solids*, page 19. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- [Hagler and Heeger, 1994] Hagler, T. W. and Heeger, A. J. (1994). *Phys. Rev. B*, 49:7313.
- [Harada et al., 1978] Harada, I., Tasumi, M., Shirakawa, H., and Ikeda, S. (1978). *Chem. Lett.*, page 1411.
- [Harrison, 1970] Harrison, W. A. (1970). *Solid State Theory*, volume 100 of *McGraw-Hill International Series in Pure and Applied Physics*.
- [Heeger, 1981] Heeger, A. J. (1981). *Comments Solid State Phys.*, 10:53.
- [Heeger et al., 1988] Heeger, A. J., Kivelson, S., Schrieffer, J. R., and Su, W. P. (1988). *Rev. Mod. Phys.*, 60:781.
- [Hirsch, 1983] Hirsch, J. E. (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 51:296.
- [Hubbard, 1963] Hubbard, J. (1963). *Proc. R. Soc. London*, A276:238.
- [Jeyadev, 1983] Jeyadev, S. (1983). *Phys. Rev. B*, 28:3447.
- [Kahlert et al., 1987] Kahlert, H., Leitner, O., and Leising, G. (1987). *Synth. Met.*, 17:467.
- [Kivelson et al., 1982] Kivelson, S., Lee, T. K., Lin-Liu, Y. R., Peschel, I., and Yu, L. (1982). *Phys. Rev. B*, 25:4173.



- [Kivelson et al., 1987] Kivelson, S., Su, W. P., Schrieffer, J. C., and Heeger, A. J. (1987). *Phys. Rev. Lett.*, 58:1899.
- [Kuwabara et al., 1997] Kuwabara, M., Abe, S., and Ono, Y. (1997). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66:933.
- [Kuwabara and Ono, 1995] Kuwabara, M. and Ono, Y. (1995). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64:2106.
- [Kuzmany, 1980] Kuzmany, H. (1980). *Phys. Stat. Sol.*, 97:521.
- [Lauchlan et al., 1981] Lauchlan, L., Etemad, S., Chung, T. C., Heeger, A. J., and MacDiarmid, A. G. (1981). *Phys. Rev. B*, 24:3701.
- [Leising, 1989a] Leising, G. (1989a). *Phys. Rev. B*, 38:10313.
- [Leising, 1989b] Leising, G. (1989b). *Synth. Met.*, 28:D215.
- [Lieb and Wu, 1968] Lieb, E. H. and Wu, F. Y. (1968). *Phys. Rev. Lett.*, 20:1445.
- [Longuet-Higgins and Salem, 1959] Longuet-Higgins, H. C. and Salem, S. (1959). *Proc. Roy. Soc. London A*, 25:172.
- [Lu, 1988] Lu, Y. (1988). *Solitons and Polarons in Conducting Polymers*. Singapore: World Scientific.
- [Mataga and Nishimoto, 1957] Mataga, N. and Nishimoto, K. (1957). *Z. Physik. Chemie*, 13:140.
- [Mele, 1982a] Mele, E. J. (1982a). *Solid State Commun.*, 44:827.
- [Mele, 1982b] Mele, E. J. (1982b). *Phys. Rev. B*, 26:6901.
- [Mertsching, 1999] Mertsching, J. (1999). *Phys. stat. sol. (b)*, 214:343.
- [Mortimer, 1997] Mortimer, C. E. (1997). *Das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- [Mostovoy et al., 1997] Mostovoy, M. V., Figge, M. T., and Knoester, J. (1997). *Europhys. Lett.*, 9:687.

- [Mostovoy et al., 1998] Mostovoy, M. V., Figge, M. T., and Knoester, J. (1998). *Phys. Rev. B*, 57:2861.
- [Noack et al., 1994] Noack, R. M., White, S. R., and Scalapino, D. J. (1994). *ICTP SMR.*, page 758.
- [Ohno, 1964] Ohno, K. (1964). *Theor. Chim. Acta* 2, page 219.
- [Orenstein and Baker, 1982] Orenstein, J. and Baker, G. L. (1982). *Phys. Rev. Lett.*, 49:1043.
- [Peierls, 1955] Peierls, R. E. (1955). *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press London.
- [Pople and Walmsley, 1962] Pople, J. A. and Walmsley, S. H. (1962). *Mol. Phys.*, 5:15.
- [Shank et al., 1982] Shank, C. V., Yen, R., Fork, A. L., Orenstein, J., and Baker, G. L. (1982). *Phys. Rev. Lett.*, 49:1660.
- [Shirakawa and Ikeda, 1979] Shirakawa, H. and Ikeda, S. (1979). *Synth. Met.*, 1:175.
- [Shuai and Brédas, 1991] Shuai, Z. and Brédas, J. L. (1991). *Phys. Rev. B*, 44:5962.
- [Shuai and Brédas, 1995] Shuai, Z. and Brédas, J. L. (1995). *Phys. Rev. B*, 52:13730.
- [Solyom, 1979] Solyom, J. (1979). *J. Adv. Phy.*, 28:201.
- [Stafström, 1985] Stafström, S. (1985). *Phys. Rev. B*, 32:4060.
- [Streitwolf, 1995] Streitwolf, H. W. (1995). *unpublished*.
- [Streitwolf, 1998] Streitwolf, H. W. (1998). *Phys. Rev. B*, 58:14356.
- [Su, 1981] Su, W. P. (1981). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 77:265.
- [Su et al., 1979] Su, W. P., Schrieffer, J., and Heeger, A. J. (1979). *Phys. Rev. Lett.*, 42:1698.

- [Su and Schrieffer, 1980] Su, W. P. and Schrieffer, J. R. (1980). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 77:5626.
- [Su et al., 1980] Su, W. P., Schrieffer, J. R., and Heeger, A. J. (1980). *Phys. Rev. B*, 22:2099.
- [Susuki, 1991] Susuki, M. (1991). *J. Math. Phys.*, 32:400.
- [Takayama et al., 1980] Takayama, H., Lin-Liu, Y., and Maki, K. (1980). *Phys. Rev. B*, 21:2388.
- [Terai, 1993] Terai, A. (1993). *Relaxation in Polymers*, page 269. World Scientific.
- [Townsend and Friend, 1987] Townsend, P. D. and Friend, R. H. (1987). *Synth. Met.*, 17:361.
- [Utz and Förner, 1998] Utz, W. and Förner, W. (1998). *Phys. Rev. B*, 57:10512.
- [Vardeny et al., 1982] Vardeny, Z., Strait, J., Moses, D., Chung, T. C., and Heeger, A. J. (1982). *Phys. Rev. Lett.*, 49:1657.
- [White, 1992] White, S. R. (1992). *Phys. Rev. Lett.*, 69:2863.
- [White, 1993] White, S. R. (1993). *Phys. Rev. B.*, 48:10345.
- [Xie, 1996] Xie, S. (1996). *J. Phys.: Cond. Mat.*, 8:2185.
- [Yannoni and Clarke, 1983] Yannoni, C. S. and Clarke, T. C. (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 51:1191.

# Anhang A

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

### Publikationsliste

- Y. Dhaibi und H.W. Streitwolf, Synth. Met. **101**, 327-328 (1999).  
*Ground state and dynamics of two coupled Peierls chains*
- H.W. Streitwolf und Y. Dhaibi, Synth. Met. **101**, 339-340 (1999).  
*Femtosecond dynamics of mixed gap states in conducting polymers*

### Tagungsbeiträge

- Y. Dhaibi und H. W. Streitwolf, Frühjahrstagung des AK Festkörperphysik bei der DPG, Münster, 17. -21.3.1997.  
*Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung auf lokalisierte Anregungen in konjugierten Polymeren*
- Y. Dhaibi und H. W. Streitwolf, Alexander von Humboldt-Stiftung Seminarkolleg, "Localization and Electronic States on Low-Dimensional Condensed Matter Systems", 15. -17.1.1998, Kurort Gohrisch.  
*Ground state of two short coupled Peierls chains*

- Y. Dhaibi und H. W. Streitwolf, Frühjahrstagung des AK “Dynamik molekularer Systeme” bei der DPG, Bayreuth, 9. -13.3.1998.  
*Grundzustand und Dynamik von zwei gekoppelten Peierls-Ketten*

# Lebenslauf

Name: Youssef Dhaibi  
Geboren: 12. Juni 1969 in Agadir  
Nationalität: Marokkanisch

1973-1985	Besuch der Grundschule bzw. des Gymnasiums in Marokko
05/1985	Abitur (Baccalaureat Sciences experimentales bilingues)
1985-1987	Studium der Mathematik und Physik an der Cadi Ayyad Universität von Marrakech
02/1988-08/1988	Deutschkurs: Grundstufe und Mittelstufe an der RWTH Aachen
10/1988	Prüfung zum Nachweis Deutscher Sprachkenntnisse, Note: Sehr gut
1988-1995	Studium der Physik an der RWTH Aachen, Diplomarbeit in theoretischer Festkörperphysik. Thema: "Dynamik von Wellenpaketen in Halbleiter-Übergittern". Betreuer: Prof. Dr. H. Kurz. Note: Sehr gut
10/1995-12/1999	Doktorand in der AG "Halbleitertheorie" im Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin unter der Leitung von Prof. R. Zimmermann. Anfertigung einer Dissertation mit dem Thema "Optische elektronische Eigenschaften leitender Polymere" im Rahmen eines von der Max-Planck-Gesellschaft geförderten Projektes mit dem gleichen Titel.

# Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig ohne fremde Hilfe verfaßt zu haben und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Youssef Dhaibi  
05. Juni 2000